



De la molécule unique au tapis supramoléculaire sur surface de silicium passivée : Simulations numériques à l'échelle atomique

Khaoula Boukari

► To cite this version:

Khaoula Boukari. De la molécule unique au tapis supramoléculaire sur surface de silicium passivée : Simulations numériques à l'échelle atomique. Physique [physics]. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2013. Français. NNT : 2013MULH8858 . tel-01387396

HAL Id: tel-01387396

<https://theses.hal.science/tel-01387396>

Submitted on 25 Oct 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université de Haute- Alsace

Thèse

Pour l'obtention du titre de

Docteur en Physique

Présentée par

Khaoula Boukari

De la molécule unique au tapis supramoléculaire
sur surface de silicium passivée : simulations
numériques à l'échelle atomique

Soutenue le 20 septembre 2013

Jury

Dr. Andrew MAYNE

Rapporteur

Dr. Christophe DELERUE

Rapporteur

Pr. Christian MINOT

Examineur

Pr. Christophe RAMSEYER

Examineur

Dr. Eric DUVERGER

Co-directeur de thèse

Pr. Philippe SONNET

Co-directeur de thèse

Remerciements

Ce travail de recherche a été effectué à l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M). Mes remerciements s'adressent tout d'abord à Madame Cathie Vix, Directrice du Laboratoire, de m'avoir accueillie.

Je remercie également Monsieur Christophe Krembel, Directeur de la Faculté des Sciences et Techniques, de m'avoir permis d'être monitrice pendant deux ans et Mickael Derivaz, mon tuteur pédagogique et Frédéric Dulot. Ces trois personnes m'ont fait partager leurs grandes expériences d'enseignants durant les séances de travaux pratiques

Je tiens à exprimer mes remerciements les plus sincères à mes deux directeurs de thèse : Philippe Sonnet d'une part pour m'avoir fait confiance en me proposant ce sujet de thèse et d'autre part pour m'avoir guidé pendant ces trois années, tout en m'accordant une autonomie pour la réalisation de ce sujet de recherche dans des meilleures conditions. Je le remercie également pour ses encouragements, son enthousiasme, son soutien et sa bonne humeur. L'ambiance au travail m'a beaucoup aidé à réussir ma thèse et j'ai vraiment apprécié de travailler avec lui. Je tiens également à remercier chaleureusement Eric Duverger pour sa patience et son efficacité malgré la distance, il était toujours disponible et il m'a largement aidé à résoudre les difficultés techniques que j'ai pu rencontrer durant ma thèse. Je remercie ainsi, mes deux directeurs de thèse pour toutes les discussions scientifiques que nous avons eues ensemble. Leurs remarques, conseils et corrections m'ont permis de progresser et d'apprendre. Je suis vraiment ravie d'avoir travaillé avec eux.

Je remercie les membres de jury de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'évaluer ce travail. Je remercie Monsieur Christophe Delerue, Directeur de Recherche CNRS à l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie de Lille, et Monsieur Andrew Mayne, Directeur de Recherche CNRS à l'Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, d'avoir participé à ce jury en tant que rapporteurs. Je tiens également à remercier Monsieur Christophe Ramseyer, Professeur de l'Université de Franche-Comté et au CHU de Besançon, d'avoir examiné ce travail et Monsieur Christian Minot, Professeur Emérite à l'Université Pierre et Marie Curie de Paris, d'avoir participé à ce jury de thèse en qualité de président. Je les remercie tous pour les remarques et les discussions que nous avons eu à propos de ma thèse.

Au cours de cette thèse, j'ai eu des discussions enrichissantes avec plusieurs expérimentateurs et à ce titre je tiens à remercier Franck Palmينو, Professeur à l'Université de Franche-Comté, et Frédéric Chérioux, Directeur de Recherche CNRS au Femto-St.

Je remercie le mésocentre de calcul de Franche-Comté de m'avoir permis d'accéder à une puissance de calcul suffisante pour réaliser ce travail de thèse.

Je suis reconnaissante envers Madame Louise Stauffer pour ses encouragements et pour sa relecture et les corrections qu'elle a apportées à ma thèse, ce qui a amélioré largement ce manuscrit.

Je tiens, maintenant, à remercier les membres de l'IS2M, en particulier Irena Deroche pour sa gentillesse, ses conseils et son soutien surtout pendant la période délicate de la rédaction. Je la remercie aussi pour les séances de programmation que nous avons eues ensemble et Marie-Christine Hanf pour ses conseils et son soutien pendant la période de préparation de ma soutenance.

J'aimerais adresser un remerciement particulier à Faustine Spillebout, pour son amitié et sa sympathie durant nos trois années passées ensemble au laboratoire. Faustine m'a beaucoup appris dans le domaine de la construction navale et aéronautique.

Je remercie également mes amis pour leur amitié, leurs coups de main et les bons moments que nous avons partagé ensemble durant ces années à savoir Hanene Salmi, Haja Tar, Chiraz Ben Azzouz, Emna Bouzidi, Marwan Elias, Hatem Tebini, Sofien Tarhouni, Saber Gueddida...

Un grand merci à ma famille, mes tantes, Monia et Saloua, qui ont été présentes à mes côtés et pour leur soutien moral. Je remercie du fond du cœur mes parents : Ammar et Jamila et mon frère Khaled qui m'ont toujours soutenu moralement et matériellement durant mes études et qui se sont déplacés pour ma soutenance.



Sommaire

Introduction générale.....	6
----------------------------	---

Chapitre 1 : Méthodes de calcul

I. Introduction :.....	13
II. Les bases de la théorie	13
1. L'expression de l'Hamiltonien	13
2. L'approximation de Born-Oppenheimer	14
III. Théorie de la fonctionnelle de densité DFT.....	15
1. Historique	15
2. Formalisme de la DFT	15
a. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	15
b. L'approche de Kohn et Sham.....	16
3. Les fonctionnelles de la DFT :	17
a. L'approximation de la densité locale (LDA).....	17
b. L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	18
c. Les fonctions hybrides	18
4. Théorème de Bloch et base d'ondes planes.....	19
5. Conclusion	20
IV. Le code Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)	20
1. Mise en œuvre du VASP	20
2. Intégration de la zone de Brillouin et points k	23
3. Densité d'état	23
4. Pseudopotentiels.....	23
5. Les forces de Van der Waals.....	24
6. Conclusion	26
V. Calcul des charges et images STM.....	27
1. Approximation de Tersoff Hamann	27
2. bSKAN	30
3. Laplacien de la charge	32

Chapitre 2: Etude des surfaces

I. Introduction.....	36
----------------------	----

II.	Etude volumique de la surface du silicium.....	36
1.	Structure atomique et étude des points k	36
2.	Structure électronique	38
III.	Etude des surfaces Si(111) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° et Si(111) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-B.....	39
1.	Etude de la surface Si(111) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°	39
a.	Etude structurale.....	40
b.	Etude énergétique.....	41
c.	Etude électronique	42
2.	Etude de la surface Si(111) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-B.....	42
a.	Position du bore : Etude énergétique et électronique.....	43
b.	Cas du défaut de bore	47
3.	Conclusion	48

Partie 1: Molécules uniques sur surface de silicium dopée bore

Chapitre 3: Etude de l'adsorption d'une molécule de pyridile azobenzène sur Si(111)-B

I.	Introduction.....	55
II.	Dérivées azobenzène sur surfaces métalliques	56
III.	Simulations numériques.....	64
1.	Molécule en phase gaz	64
2.	Etude structurale et énergétique	64
a.	Pyridine sur Si(111)-B	64
b.	Pyridile-azobenzène sur SiB(111)-B.....	66
3.	Etude électronique	71
IV.	Conclusion	78

Chapitre 4: Etude de l'adsorption d'une molécule de la famille des porphyrines sur Si(111)-B

I.	Introduction.....	82
II.	La molécule de tétra (3,5-tert-butylphényle) porphyrine de cuivre : Cu-TBPP	83
III.	Cu-TBPP déposée sur surfaces métalliques	84
IV.	Cu-TBPP sur la surface de Si(111)-B	89
1.	Observations et résultats expérimentaux	89
2.	Simulations numériques.....	90
a.	Etudes structurale et énergétique	90
b.	Etude électronique et calcul d'images STM	94

3. Conclusion	100
Chapitre 5: Etude de l'adsorption d'une molécule de la famille des phtalocyanines sur Si(111)-B	
I. Introduction.....	104
II. Etude de l'adsorption de la molécule de H ₂ Pc sur la surface de SiC : Etude DFT.....	104
II. Etude de l'adsorption de molécules de H ₂ Pc et CuPc sur la surface de 6H-SiC(0001) notée SiC: Etude DFT-D.....	106
1. Etude de l'adsorption de la molécule de H ₂ Pc sur la surface SiC 3x3 :	107
a. Etude de l'adsorption de la molécule de H ₂ Pc sur SiC 3x3 : petite cellule	107
b. Comparaison avec les résultats publiés	107
c. Etude de l'adsorption de la molécule de H ₂ Pc sur la surface SiC : grande cellule	108
d. Comparaison entre grande et petite cellule de SiC(0001)	110
2. Etude de l'adsorption de molécules de CuPc sur SiC 3x3.....	111
3. Comparaison entre l'adsorption des molécules H ₂ Pc et CuPc sur la surface de SiC 3x3	111
IV. Etude de l'adsorption de molécules de H ₂ Pc et CuPc sur la surface de Si(111) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-B notée Si(111)-B: Etude DFT-D.....	112
1. Etude de l'adsorption de molécules de H ₂ Pc sur la surface Si(111)-B	113
a. H ₂ Pc sur SiB sans défaut de bore.....	113
b. H ₂ Pc sur Si(111)-B en présence d'un défaut de bore	114
c. H ₂ Pc sur Si(111)-B en présence de deux défauts de bore	115
d. Comparaisons	116
2. Etude de l'adsorption de molécules de CuPc sur la surface Si(111)-B.....	117
a. CuPc sur Si(111)-B sans défaut de bore	117
b. CuPc sur Si(111)-B en présence d'un défaut de bore.....	118
c. CuPc sur Si(111)-B en présence de deux défauts de bore.....	118
d. Comparaisons	119
V. Conclusion	120
Partie 2: Auto-assemblage moléculaire sur surface de silicium dopée bore	
Chapitre 6: Etude de l'adsorption de molécules de TBB sur SiB	
I. Introduction : Auto-assemblage sur métaux.....	126
1. Réseau compact	126
2. Réseaux nanoporeux	126
3. Recroissance de molécules sur un réseau compact.....	127
4. Réseaux covalents	129

II. Auto-assemblage sur une surface isolante	131
III. Auto-assemblage sur surface semiconductrice.....	131
IV. Etude de l'adsorption de la molécule 1,3,5-tri(4-bromophényle benzène) notée TBB sur la surface Si(111)-B : TBB/SiB	133
1. Etude de l'adsorption de la molécule de TBB sur quelques substrats	133
2. Assemblage supramoléculaire de la molécule de TBB sur le substrat de SiB : résultats expérimentaux	135
3. Simulations numériques.....	136
a. Etude structurale et énergétique	137
b. Etude électronique et calcul d'images STM	141
V. Conclusion	149

Chapitre 7: Etude comparative de l'adsorption de différents tapis moléculaires sur SiB

I. Introduction.....	153
II. Etude expérimentale	154
III. Etude structurale et énergétique	155
IV. Etude électronique	158
1. Densités d'état projetées	158
2. Différence de la densité de charge entre les molécules	160
a. Molécule de TBB.....	160
b. Molécule de TIB.....	161
c. Molécule de THB	161
d. Conclusion et comparaison	162
3. Différence de la densité de charge entre la molécule et le substrat	162
a. Réseau TIB/SiB.....	162
b. Réseau THB/SiB	163
c. Conclusion et comparaison	164
V. Conclusion	164

Chapitre 8: Recroissance du C60 sur le tapis nanoporeux TBB/SiB

I. Introduction.....	168
II. Etude de l'adsorption de la molécule de C60 sur surfaces métalliques	168
III. Etude expérimentale de l'adsorption de la molécule de C60 sur les surfaces de Si(111)-B et de TBB/SiB.....	171
1. C60/SiB	171
2. C60/TBB/SiB	171

IV. Simulations numériques.....	172
1. Etude théorique de C60 sur la surface de Si(111)-B.....	172
2. Etude de l'adsorption du C60/TBB/Si(111)-B.....	174
3. Etude du nanopore.....	175
a. Cas sans relaxation	176
b. Relaxation du meilleur modèle	178
c. Etude de la relaxation en fonction de la distance : effet du tapis et du substrat	179
V. Conclusion	181
Conclusion générale.....	182
Bibliographie.....	187

Introduction

Dès 1959, le futur prix Nobel américain Richard Feynman abordait dans son discours "There is plenty of room at the bottom", le défi d'aller au cœur de la matière pour l'étudier, la transformer, molécule par molécule afin de miniaturiser les assemblages. Cette approche visionnaire est devenue une réalité dans les années 1960, avec la révolution de la microélectronique. Elle est depuis lors devenue indispensable dans l'évolution de nos technologies. Ce domaine d'activité fait appel à des matériaux semi conducteurs comme base de fabrication. Les éléments tels que le silicium, le germanium, l'arséniure de gallium sont devenus des éléments fondamentaux dans la construction des appareils électroniques, dans lesquels les unités actives ou transistors sont intégrées dans des zones de plus en plus petites. Ainsi, les puces à base de semi conducteur suivent une loi empirique proposée par l'un des co-fondateurs de l'entreprise INTEL et connue sous la dénomination de 'loi de Moore' ^(1; 2). Cette loi empirique suppose que le nombre de transistors par processeur doublerait tous les 18 mois. Aujourd'hui, les circuits intégrés contiennent environ un milliard de transistors dans une puce dont la taille est inférieure à un centimètre carré. Cette loi de Moore n'a pas été mise en défaut depuis 30 ans, mais nous arrivons, maintenant, à une limite non seulement technologique mais également fondamentale. Pour poursuivre la course à la miniaturisation, l'utilisation de molécules de quelques nanomètres déposées sur des surfaces semiconductrices, semble être une solution possible. Cet axe de recherche a suscité de nombreuses études fondamentales particulièrement fécondes afin d'interpréter les phénomènes liés aux effets de tailles et aux comportements quantiques de ces systèmes. Deux approches différentes sont utilisées pour créer des objets de taille nanométrique : la première est l'approche descendante dite «top-down» où l'on décompose la matière pour arriver à un élément de base. La deuxième approche est une approche ascendante dite «bottom-up» où on utilise des objets à l'échelle atomique pour les intégrer dans des systèmes à plus grande échelle.

Dans les années 1980, les techniques de microscopie à champ proche ont permis de visualiser, avec précision, des objets dans l'espace réel et d'accélérer la connaissance de l'infiniment petit. Pour le développement du microscope à effet tunnel (STM : Scanning Tunneling Microscopy) ⁽³⁾, Binnig et Rohrer ont obtenu le prix Nobel de Physique en 1986. En effet, cette invention a permis d'effectuer des mesures à l'échelle des atomes dans le cas des surfaces conductrices. Quelques années plus tard, la mise au point de la technique de microscopie à force atomique (AFM : Atomic Force Microscopy) ⁽⁴⁾, qui permet d'obtenir des informations sur des surfaces non conductrices a complété l'ensemble des dispositifs expérimentaux permettant d'observer la matière à l'échelle atomique. Toutes ces techniques permettent aujourd'hui d'explorer les espèces chimiques (les atomes, les molécules...) déposées sur tous les types de surface à l'échelle nanométrique. De plus, ces techniques ont permis de manipuler et de déplacer des atomes individuels sur des surfaces via une pointe locale. Ces techniques sont à la base de la construction des nanomachines moléculaires et permettent de rendre hommage à l'esprit visionnaire de Richard Feynman.

Les progrès techniques dans la réalisation des dispositifs expérimentaux ont été suivis par d'importantes avancées dans les méthodes et les codes de calculs et accompagnés par une augmentation de la puissance des calculateurs. L'étude théorique des systèmes à l'échelle nanométrique est possible dans le cadre de la simulation numérique à l'échelle atomique grâce à la 'théorie de la fonctionnelle de la densité : DFT. Cette théorie associée à l'augmentation de la performance des machines de calculs a eu un succès important depuis les années 90. Ainsi, le prix Nobel de chimie a été remis en 1998 à W. Kohn suite à ses travaux précurseurs sur la DFT publiés dans les années 1964 et 1965 ⁽⁵⁾. Cette approche a permis de modéliser les structures de matériaux en volume ou en surface et de caractériser les interactions mises en jeu dans ces systèmes. En plus, elle a permis d'obtenir des grandeurs physiques (structure atomique, électronique...) en très bon accord avec les résultats expérimentaux disponibles... Grâce à cet outil, il a également été possible de faire les prédictions dans certains cas. La simulation numérique s'est imposée dans la recherche mais également de plus en plus dans l'industrie, car elle permet d'obtenir simultanément un gain au niveau du temps de calcul et au niveau des coûts.

Le développement conjoint des techniques expérimentales et théoriques a permis l'observation et l'étude d'atomes ou de molécules isolés déposés sur des surfaces. L'adsorption de molécules organiques sur des surfaces continue de faire l'objet de recherches approfondies ^(6; 7) dans le but de développer de nouvelles applications dans le domaine de la nanotechnologie. En effet, la fonctionnalisation des molécules permet d'intégrer des fonctions chimiques spécifiques ^(8; 9; 10) permettant de réaliser de véritables machines moléculaires ⁽¹¹⁾ ou pouvant être utilisées en électronique moléculaire ⁽¹¹⁾, dans des nano dispositifs ⁽⁹⁾ ou dans la reconnaissance moléculaire ⁽¹²⁾. Des matériaux moléculaires sont maintenant utilisés pour la réalisation de cellules solaires ⁽¹³⁾, de capteurs de gaz ⁽¹⁴⁾, d'hétérojonctions ⁽¹⁵⁾ et de commutateurs optiques ⁽¹⁶⁾.

En plus de l'étude des molécules uniques sur des surfaces, il est également possible d'étudier des auto-assemblages de molécules organiques sur des surfaces ^(17; 18; 19; 20). Les applications possibles sont multiples : la résistance à la corrosion dans le cas de surfaces métalliques par le dépôt d'une monocouche de molécules, la fabrication de couches antisalissures (ou biofilms) ⁽²¹⁾ pour empêcher la fixation d'organisme sur les surfaces traitées ou le contrôle de l'hydrophobicité d'une surface.

L'auto-organisation de molécules sur une surface est contrôlée par un équilibre entre les forces intermoléculaires et les interactions entre la molécule et le substrat. Il est donc fondamental pour pouvoir construire des assemblages moléculaires de maîtriser parfaitement le jeu subtil des interactions molécules- surfaces et molécules-molécules. Afin d'étudier les mécanismes d'interaction moléculaires sur les surfaces, des stratégies d'étude appropriées doivent être mises en place. Le choix de la surface sur laquelle la molécule sera adsorbée est également important. Ces dernières doivent être accessibles aux différents outils d'analyse tels que le microscope à effet tunnel (STM), les techniques de diffraction des électrons, infrarouge et autres spectroscopies optiques. Il est indispensable que les surfaces utilisées permettent aux interactions molécule-molécule de ne pas être complètement masquées par les interactions entre le substrat et la molécule. C'est pour cette raison que les surfaces métalliques ont été souvent utilisées car les interactions entre la surface et la molécule sont généralement faibles.

Une telle situation est rarement rencontrée dans le cas d'une surface de semiconducteur dont sa réactivité est en général plus importante. Ainsi, la majorité des surfaces semi conductrices possèdent

des caractéristiques électroniques provoquant l'adsorption des molécules organiques à travers des réactions chimiques. Cette procédure met l'accent sur la réactivité et la richesse des reconstructions possibles des surfaces semi conductrices. Ces surfaces présentent une caractéristique spécifique qui est la présence des liaisons pendantes plus au moins réactives vis-à-vis des molécules. Ces molécules, une fois chimisorbées, perdent leurs caractéristiques électroniques intrinsèques. Une solution possible est de pouvoir découpler les états électroniques de la molécule de ceux du substrat. Les propriétés intrinsèques de la molécule pourraient alors être directement accessibles. C'est l'une des raisons pour lesquelles nous avons choisi d'utiliser une surface de silicium dopée par des atomes de bore. La présence des atomes de bore en subsurface provoque un transfert de charge de la liaison pendante vers une liaison bore-silicium. Ce transfert électronique va diminuer la réactivité de la surface en passivant les liaisons pendantes des atomes de silicium. Cette surface de silicium dopée au bore va permettre de déposer des molécules uniques mais va également permettre d'obtenir des auto-assemblages moléculaires bidimensionnels. Pour comprendre les mécanismes mis en jeu et interpréter les résultats expérimentaux, ces différents systèmes nécessitent une compréhension des interactions entre les molécules et le substrat et entre les molécules. Ce travail de thèse propose d'étudier l'adsorption de molécules uniques et de tapis moléculaires sur des surfaces Si(111) dopées bore par la méthode DFT.

Structure de la thèse

Ma thèse porte sur l'étude par simulations numériques à l'échelle atomique de l'adsorption de molécules uniques et d'auto-assemblages moléculaires sur la surface de silicium Si(111) dopée bore notée $\text{Si}(111\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-B}$ ou $\text{Si}(111)\text{-B}$ ou encore SiB . Après un premier chapitre de présentation des méthodes de calcul, puis un chapitre consacré à la surface, la thèse se divise en deux grandes parties : l'une concernant l'adsorption de molécules uniques et l'autre consacrée à l'adsorption de tapis moléculaire.

Le premier chapitre décrit la méthode de calcul utilisée, la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory ou DFT). En effet, afin d'atteindre une compréhension complète des systèmes à l'échelle nanométrique, une approche quantique est naturellement la plus pertinente. Nous complétons cette présentation de la DFT en introduisant le terme additif proposée par Grimme permettant de tenir compte des interactions dispersives de type Van der Waals. Le calcul d'images théoriques STM (Scanning Tunneling Microscope) sera également présenté.

Le deuxième chapitre présente la surface utilisée dans cette thèse. Dans un premier temps nous avons étudié la surface $\text{Si}(111) (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ qui présente une réactivité importante du fait de la présence d'électrons dans les liaisons pendantes des adatoms de silicium de surface. Nous avons ensuite considéré la surface de $\text{Si}(111) (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ dopée par des atomes de bore qui se localisent en substitution au-dessous des adatoms de silicium. Nous avons également tenu compte de la présence possible d'une lacune de bore, comme observée, expérimentalement par STM (Scanning

Tunneling Microscope). La passivation des liaisons pendantes induite par la présence des atomes de bore rend la surface beaucoup moins réactive que les surfaces de silicium usuelles ($\text{Si}(111) 7 \times 7$ ou $\text{Si}(001) 2 \times 1$). Les propriétés particulières de cette surface passivée semblent en faire une surface de choix pour étudier des molécules isolées ou pour réaliser des assemblages moléculaires sur une surface de silicium.

La première partie concerne l'adsorption de molécules uniques sur la surface de $\text{Si}(111) (\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ\text{-B}$. Cet axe de recherche a fait l'objet de plusieurs études dans la littérature du fait de son importance et des applications potentielles. C'est pour ces raisons que nous nous sommes intéressés à l'étude de différentes molécules uniques sur la surface de $\text{Si}(111) (\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$. Nous avons plus particulièrement étudié trois molécules présentant des mécanismes d'adsorption différents.

-Dans le troisième chapitre, la molécule étudiée est la pyridile-azobenzène : cette molécule présente un intérêt dans l'électronique moléculaire puisqu'elle peut prendre deux conformations différentes notées cis ou trans et peut passer d'une conformation à l'autre sous l'action d'une excitation extérieure. Cette isomérisation cis-trans peut servir dans la construction de mémoires moléculaires et dans le stockage de l'information. Nous avons étudié différents cas d'adsorption possibles de cette molécule sur la surface $\text{Si}(111) (\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ\text{-B}$ en tenant compte des deux conformations cis et trans et en présence d'une lacune de bore.

-Dans le quatrième chapitre, nous avons ensuite étudié l'adsorption d'une molécule de tétra (3,5-tert-butylphényle) porphyrine de cuivre notée Cu-TBPP appartenant à la famille des porphyrines. Nous avons étudié cette molécule du fait de la présence des groupements tert-butyles qui tendent à éloigner la molécule de la surface. Ces groupements jouent un rôle d'espaceur permettant le découplage électronique de la partie centrale de la molécule par rapport à la surface. Ainsi, la molécule peut conserver ses propriétés électroniques intrinsèques sans couplage avec les états électroniques de la surface.

-Dans le cinquième chapitre, nous avons enfin étudié l'adsorption de deux molécules (Cu-Pc et H₂-Pc) appartenant à la famille des phtalocyanines dans le but de comparer notre étude à une étude précédente effectuée sur la surface de carbure de silicium $\text{SiC}(0001) 3 \times 3$. Dans un premier temps, nous complétons les résultats théoriques obtenus précédemment à l'aide de la méthode DFT-D. Le mécanisme d'adsorption spécifique de type cyclo-addition sur la surface de SiC avait été proposé dans la littérature. Comme les structures atomiques de ces deux surfaces sont similaires, nous pouvions penser que le mécanisme d'adsorption pouvait être identique. Cependant, leurs structures électroniques étant différentes, le mécanisme d'adsorption sur la surface de SiB de cette molécule peut différer.

La deuxième partie de la thèse est dédiée à l'étude de l'auto-assemblage de molécules organiques sur la surface $\text{Si}(111) (\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ\text{-B}$. L'auto-assemblage moléculaire est une technique permettant la fabrication d'architectures hautement organisées à l'échelle atomique. Il est défini comme « l'association spontanée de molécules dans des conditions d'équilibre, en une phase stable structuralement bien définie, liée par des interactions non covalentes ».

Le sixième et le septième chapitres concernent l'étude de trois molécules différentes formant un auto-assemblage sur la surface de Si(111)-B : 1,3,5-tri(4-bromophényle benzène) notée TBB, 1,3,5-tri(4-iodophényle benzène) notée TIB et 1,3,5-triphenylbenzene notée THB. Comme la formation d'un réseau auto-organisé est la conséquence d'un équilibre entre les interactions molécule-molécule et molécules-substrat, nous avons évalué les énergies d'interaction mises en jeu en utilisant différentes approximations (LDA, GGA et GGA+D). Nous avons étudié, ensuite, les propriétés électroniques de ces assemblages par le calcul des densités d'états projetées, de la différence de la densité de charge, du Laplacien de la charge ou de la fonction ELF. Afin de comparer nos résultats avec les résultats expérimentaux, nous avons effectué un calcul d'image STM en utilisant deux approches : l'approche de Tersoff-Hamann et l'approche multidiffusion proposée par le code bSKAN.

Le huitième chapitre est dédié à la recroissance de molécules de fullerène C60 sur le réseau auto-organisé de molécules de TBB déposées sur la surface Si(111) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-B. Nous avons effectué une étude énergétique des molécules de C60 qui se déposent préférentiellement dans les nanopores de forme hexagonale en accord avec les expériences STM.

Nous aborderons dans la conclusion les perspectives découlant de l'exploitation des résultats expérimentaux et théoriques exposés dans le cadre de ce travail de thèse.

Chapitre 1

Méthodes de calcul

Sommaire

I.	Introduction :.....	13
II.	Les bases de la théorie	13
1.	L'expression de l'Hamiltonien	13
2.	L'approximation de Born-Oppenheimer	14
III.	Théorie de la fonctionnelle de densité DFT.....	15
1.	Historique	15
2.	Formalisme de la DFT	15
a.	Théorèmes de Hohenberg et Kohn	15
b.	L'approche de Kohn et Sham.....	16
3.	Les fonctionnelles de la DFT :	17
a.	L'approximation de la densité locale (LDA).....	17
b.	L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	18
c.	Les fonctions hybrides	18
4.	Théorème de Bloch et base d'ondes planes.....	19
5.	Conclusion	20
IV.	Le code Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)	20
1.	Mise en œuvre du VASP	20
2.	Intégration de la zone de Brillouin et points k	23
3.	Densité d'état	23
4.	Pseudopotentiels.....	23
5.	Les forces de Van der Waals.....	24
6.	Conclusion	26
V.	Calcul des charges et images STM.....	27
1.	Approximation de Tersoff Hamann	27
2.	bSKAN	30
3.	Laplacien de la charge	32

I. Introduction :

Un des axes de recherche mené actuellement dans le domaine de la matière condensée vise à la compréhension et à l'exploitation à l'échelle atomique des propriétés des matériaux. Ainsi, en étudiant à l'échelle nanométrique leurs propriétés structurales et électroniques, on cherche à améliorer leurs propriétés mécaniques, électriques, thermiques et optiques.

Pour atteindre une compréhension complète des systèmes à l'échelle nanométrique, une approche quantique est naturellement la plus pertinente. Cependant, la résolution exacte de l'équation de Schrödinger pour des systèmes à plusieurs corps en interaction n'est pas simple. Hormis le cas des petits systèmes, il est impossible de résoudre ces problèmes sans imposer de sévères approximations.

Cet inconvénient majeur a conduit à proposer différentes simplifications et approximations comme celle décrite dans l'approche de Hartree Fock ⁽²²⁾ basée sur les fonctions d'onde. Toutefois, ces développements théoriques ne permettent pas de résoudre en un temps raisonnable des systèmes complexes de grande taille (comportant plusieurs centaines d'atomes). A partir des années 60, une nouvelle solution proposée suite aux travaux théoriques de Hohenberg et Kohn puis de Kohn et Sham ⁽⁵⁾ présentent une approche originale permettant la description des propriétés d'un système multi électronique par l'utilisation de fonctionnelle de densité (DFT acronyme pour Density Functional Theory). La DFT, dans le cadre de l'Approximation de la Densité Locale (LDA), a donné des résultats qualitatifs et quantitatifs satisfaisants pour la description de l'état fondamental des systèmes étudiés. A partir des années 80, cette théorie particulièrement féconde a connu un grand succès amplifié au cours de ces dernières années par le développement des machines de calcul de plus en plus performantes. L'ensemble des travaux conduits par Kohn et al a été récompensé par le prix Nobel de chimie remis à W. Kohn en 1998.

Dans la suite de ce chapitre, je rappellerai, dans un premier temps, les bases de la théorie quantique. Je m'intéresserai ensuite à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui permet de décrire les interactions électron-électron en utilisant la densité électronique $\rho(r)$. Je poursuivrai cette approche théorique en introduisant le code de calcul DFT, VASP, que j'ai utilisé plus spécifiquement au cours de ma thèse. Je terminerai en présentant quelques méthodes permettant de simuler des images STM de systèmes périodiques.

II. Les bases de la théorie

1. L'expression de l'Hamiltonien

La description quantique d'un système moléculaire est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte : équation à plusieurs corps qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Il s'agit de résoudre l'équation suivante :

$$H\psi = E\psi$$

Équation 1

où H est l'opérateur Hamiltonien, ψ la fonction d'onde du système et E son énergie.

L'Hamiltonien H associé à un système à plusieurs particules en interaction (N noyaux et n électrons) est défini par la somme de cinq termes (terme relatif à l'énergie cinétique des noyaux, terme relatif à l'énergie cinétique des électrons, terme d'attraction électrons-noyaux, terme de répulsion électron-électron et terme de répulsions noyaux-noyaux).

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2M_i} + \sum_{j=1}^n \frac{P_j^2}{2m_j} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^n \frac{Z_i e^2}{R_{ij}} + \sum_{j>J}^n \frac{e^2}{R_{JJ}} + \sum_{i>I}^N \frac{Z_i Z_I}{R_{II}} \quad \text{Équation 2}$$

P_i et P_j sont les quantités de mouvement du noyau et de l'électron respectivement ; M_i et m_j sont les masses du noyau et de l'électron respectivement ; Z_i et Z_j sont les charges des noyaux I et j ; R_{ij} , R_{II} et R_{JJ} correspondent aux positions des noyaux i et I et des électrons j et J respectivement.

Pour un système possédant N noyaux et n électrons, le problème à traiter est un problème à $(N+n)$ particules en interaction. La résolution exacte de l'équation de Schrödinger n'est possible que pour les systèmes hydrogénoïdes. Pour les systèmes poly électroniques, la complexité du problème croît en fonction du carré du nombre n électrons. Elle devient très rapidement beaucoup trop importante, pour être résolue sans envisager des simplifications ou approximations. La première simplification historiquement proposée pour résoudre les problèmes poly-électronique a été l'approximation de Born-Oppenheimer.

2. L'approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation consiste à traiter séparément les mouvements des noyaux et des électrons. Étant donné que la masse d'un noyau est beaucoup plus grande que celle d'un électron, la vitesse de déplacement des noyaux est négligeable par rapport à celle des électrons. C'est pourquoi les noyaux sont considérés comme immobiles et l'interaction coulombienne noyau-noyau devient une constante. Par conséquent, on considère que les électrons évoluent dans un potentiel moyen V_{ext} créé par les noyaux fixes. Avec

$$V_{ext} = - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^n \frac{Z_i e^2}{R_{ij}} \quad \text{Équation 3}$$

L'expression de l'Hamiltonien devient alors

$$H = \sum_{j=1}^n \frac{P_j^2}{2m_j} + V_{ext} + \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{R_{JJ}} \quad \text{Équation 4}$$

Malgré l'approximation de Born-Oppenheimer, la résolution de l'hamiltonien pour un système poly-électronique restait difficile à obtenir. Elle nécessite en effet de déterminer précisément le potentiel extérieur moyen. Compte tenu de ces limitations, de nouvelles théories ont été proposées. Parmi ces dernières, la théorie de la fonctionnelle de la densité s'est imposée en permettant de résoudre l'équation de Schrödinger et de calculer l'énergie de l'état fondamental des systèmes poly-électroniques en considérant les interactions électron-électron.

III. Théorie de la fonctionnelle de densité DFT

1. Historique

La DFT trouve son origine dans les travaux de Thomas (1927)⁽²³⁾, Fermi (1927,1928)⁽²⁴⁾ et Dirac (1930) portant sur le modèle du gaz uniforme d'électrons non interagissants afin de pouvoir exprimer l'énergie d'un système quantique en fonction de la densité électronique.

Cependant, l'approche DFT a véritablement débuté avec l'établissement des théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 qui établissaient une relation suivant une fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique.

2. Formalisme de la DFT

a. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La DFT s'est donnée pour but de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels. Elle repose sur deux théorèmes fondamentaux, démontrés par Hohenberg et Kohn (HK)⁽²⁵⁾.

Pour un gaz électronique inhomogène d'énergie cinétique T_{el} et en interaction coulombienne U (terme de Hartree) soumis à un potentiel extérieur $v(r)$ dû aux noyaux, l'hamiltonien est de la forme

$$H_{el} = T_{el} + U + V \quad \text{Équation 5}$$

Avec : (en unité atomique)

$$\text{L'énergie cinétique des électrons : } T_{el} = \frac{1}{2} \int \nabla \psi^*(r) \nabla \psi(r) dr \quad \text{Équation 6}$$

$$\text{L'énergie d'interaction électron-noyau : } V = \int v(r) \psi^*(r) \psi(r) dr = \int v(r) \rho(r) dr \quad \text{Équation 7}$$

$$\text{L'énergie d'interaction électron-électron : } U = \frac{1}{2} \int \frac{1}{r-r'} \psi^*(r) \psi(r) \psi^*(r') \psi(r') dr dr' \quad \text{Équation 8}$$

En utilisant le principe variationnel, on peut montrer que :

1^{er} théorème : la densité $\rho(r)$ d'un système ne peut provenir de deux potentiels extérieurs $v(r)$ et $v'(r)$ différents, à moins que $v(r)$ et $v'(r)$ soient égaux à une constante près. C'est-à-dire que V et donc l'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$ donnée par

$$E[\rho(\vec{r})] = T_{el}[\rho(\vec{r})] + U[\rho(\vec{r})] + V[\rho(\vec{r})] \quad \text{Équation 9}$$

$$E[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) dr + F_{HK}[\rho(\vec{r})] \quad \text{Équation 10}$$

$$\text{avec } F_{HK}[\rho(\vec{r})] = U[\rho(\vec{r})] + T_{el}[\rho(\vec{r})]$$

où

$F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ est une fonctionnelle universelle, puisqu'elle n'est associée à aucun potentiel extérieur. Cependant, l'expression explicite de F_{HK} n'est pas connue.

2^{ème} théorème : pour un potentiel $v(r)$ et un nombre d'électrons N tel que $\rho_{test}(r) > 0$ et $\int \rho_{test}(\vec{r}) d\vec{r} = N$, le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental : $E_0 \leq E[\rho_{test}(\vec{r})]$.

E_0 est l'énergie obtenue pour la densité de l'état fondamental.

Ainsi, l'énergie du système $E[\rho(\vec{r})]$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique $\rho(\vec{r})$ est celle de l'état fondamental.

Par conséquent, si la fonctionnelle universelle F_{HK} est connue, il sera alors possible d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie fondamentale et la densité électronique pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, la théorie de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme analytique de $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$.

b. L'approche de Kohn et Sham

De nombreux auteurs ont cherché à trouver une expression analytique de $T_{el}[\rho(\vec{r})]$ et $U[\rho(\vec{r})]$ (Thomas-Fermi, Slater ⁽²⁶⁾...). L'approche qui s'est imposée est celle de Kohn et Sham (KS) (5), qui consiste à introduire la notion d'un système fictif d'électrons sans interaction, de même densité $\rho(\vec{r})$ que le système d'électrons en interaction. En se basant sur ce système fictif, il est possible de donner une expression exacte de l'énergie cinétique.

L'énergie cinétique et l'énergie potentielle de N électrons en interaction sont toutes scindées en deux parties : une partie classique et une partie non-classique.

Le terme classique T_0 provient du système fictif d'électrons indépendants et de l'énergie coulombienne classique contenant le terme de Hartree J , donc

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_{el}[\rho(\vec{r})] + U[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + (T_{el} - T_0 + U - J)[\rho(\vec{r})] \quad \text{Équation 11}$$

Les énergies cinétiques et coulombiennes non classiques sont regroupées dans une grandeur nommée énergie d'échange et de corrélation notée E_{xc} .

L'énergie totale du système passe alors de la somme d'une fonction universelle F_{HK} et d'un terme dépendant du potentiel extérieur à la somme de l'énergie cinétique de particules indépendantes et un terme dépendant d'un potentiel effectif V_{eff} .

$$V_{eff} = V + \int \frac{1}{r-r'} \rho(r') dr' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad \text{Équation 12}$$

où

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)}$$

Donc V_{eff} constitue un potentiel effectif que nous pouvons qualifier de local, car il ne dépend que de r .

L'équation de Schrödinger dans l'approximation KS se réécrit finalement sous la forme

$$\left[\frac{-\nabla^2}{2} + V + \int \frac{1}{r-r'} \rho(r') dr' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad \text{Équation 13}$$

Où les $\psi_i(r)$ sont des fonctions d'ondes monoélectroniques. Le choix de KS implique la résolution de N équations de Schrödinger « monoélectroniques ».

Si on arrive à déterminer $E_{xc}[\rho(r)]$, cette équation peut être résolue par un calcul auto-cohérent. A ce stade, tous les termes de l'énergie ainsi que leurs potentiels associés, peuvent être évalués, excepté le terme d'échange-corrélation qui est censé être relativement petit. Malheureusement, il est extrêmement difficile de calculer ce terme pour un système complexe et sa détermination représente la principale difficulté de la méthode.

3. Les fonctionnelles de la DFT :

L'élaboration des équations de Kohn-Sham a permis de mettre en évidence le fait que la fonctionnelle d'échange –corrélation, $E_{xc}[\rho(r)]$ est déterminante pour l'utilisation de la DFT. Pour déterminer la fonctionnelle d'échange-corrélation, différentes approximations sont proposées :

- L'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation)
- L'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation)

a. L'approximation de la densité locale (LDA)

Dans le cas général, les effets dus aux interactions entre électrons sont de deux types :

-L'effet d'échange qui résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale ψ . Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit (principe d'exclusion de Pauli) et ne fait pas intervenir la charge de l'électron.

-La corrélation de Coulomb est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en $\frac{1}{|r-r'|}$. Contrairement à l'effet d'échange elle est indépendante du spin.

L'approximation de la densité locale (LDA) ⁽²⁷⁾ consiste à écrire $E_{xc}[\rho(r)]$ sous la forme:

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{xc}(\rho) \rho(r) dr \quad \text{Équation 14}$$

Elle suppose que l'énergie d'échange-corrélation au point r pour un gaz d'électrons est simplement égale à celle d'un gaz homogène de même densité $\rho(r)$ en r . Le terme d'échange-corrélation $\varepsilon_{xc}(\rho)$ est approché par une fonction locale de la densité qui reproduit habituellement l'énergie d'un gaz électronique dont la distribution est supposée uniforme.

Bien que l'approximation LDA donne des résultats corrects dans les cas où la densité $\rho(r)$ varie peu, cette approximation donne une très mauvaise estimation du gap des isolants et semiconducteurs (jusqu'à 100% d'erreur selon les types de systèmes). Il a également été montré que :

-les énergies de cohésion des solides sont surestimées, et l'erreur augmente au fur et à mesure que la taille du système diminue ⁽²⁸⁾.

-les distances de liaison sont toujours sous-estimées.

Afin d'améliorer la qualité des résultats sans perdre les avantages que procure la DFT, des corrections à la LDA ont été proposées.

b. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Bien que l'approximation de la densité locale donne des résultats satisfaisants pour décrire des atomes ou des molécules, le problème de cette approximation est qu'elle ne convient pas pour décrire des systèmes contenant des fortes délocalisations électroniques. De plus, les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz homogène d'électrons, alors que cette approximation présente un caractère très local de part la considération d'une densité équivalente à celle d'un gaz homogène.

L'approximation du gradient généralisé (GGA) ⁽²⁹⁾ consiste à introduire le gradient de la densité dans la description des effets d'échange et de corrélation, on incorpore ici des éléments non locaux. En effet, le gradient de la densité permet de prendre en compte la variation de la densité au voisinage de chaque point, on écrit donc :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int dr f(\rho, \nabla\rho) \quad \text{Équation 15}$$

Dans de nombreux cas, l'approximation GGA permet d'obtenir de meilleurs résultats que la LDA pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre et les modules d'incompressibilité. Toutefois, les largeurs de bande interdite des isolants et des semiconducteurs restent beaucoup trop faibles. De plus, les systèmes à fortes corrélations (bandes d ou f étroites) sont mal décrits.

Cependant, les fonctionnelles GGA demeurent des approximations semi-locales et dépendent uniquement de la densité et des orbitales de Kohn et Sham en un point donné \vec{r} et dans un intervalle autour de ce point. De ce fait, il est nécessaire de prendre en compte le caractère non local et d'introduire des fonctionnelles d'échange-corrélation appelées hybrides. Le terme hybride revient à l'utilisation combinée de l'énergie d'échange exacte du modèle Hartree-Fock et de l'énergie d'échange-corrélation au niveau DFT.

c. Les fonctions hybrides

Les fonctions hybrides permettent une incorporation explicite du caractère non-local à travers l'utilisation du terme d'énergie d'échange exacte. Becke a montré en 1993 ⁽³⁰⁾ qu'en introduisant une fraction d'énergie d'échange de Hartree Fock, on peut obtenir une amélioration significative de la précision des résultats DFT. Becke a montré que la fonctionnelle d'échange corrélation peut être corrigée par une combinaison linéaire d'un système de référence de Kohn et Sham purement non interagissant avec un système réel totalement interagissant. L'énergie d'échange exacte a été utilisée différemment en incluant seulement une partie de celui-ci dans l'énergie d'échange-corrélation. L'expression de l'énergie devient alors :

$$E_{xc} = E_{xc}^{LDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) \quad \text{Équation 16}$$

où a_0 représente l'amplitude du caractère non-local du système, ce paramètre est déterminé de manière semi-empirique par ajustement sur les données expérimentales.

Ces fonctionnelles apportent de ce fait une amélioration importante comparativement aux fonctionnelles DFT dans la mesure où elles incluent explicitement le caractère de non-localité. La précision sur l'énergie est encore meilleure lorsqu'on utilise des corrections de gradient généralisé. Un exemple de fonctionnelle d'échange corrélation résultante peut être de la forme suivante :

$$E_{xc} = E_{xc}^{LDA} + 0.2(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + 0.72 \Delta E_x^{B88} + 0.81 \Delta E_c^{PW91} \quad \text{Équation 17}$$

où ΔE_x^{B88} et ΔE_c^{PW91} sont respectivement les corrections d'échange et de corrélation de GGA vis-à-vis du traitement au niveau LDA.

La fonctionnelle hybride la plus connue et la plus utilisée par les chimistes est la B3LYP dans laquelle la paramétrisation est identique à celle de Becke hormis un traitement différent de la corrélation au niveau GGA⁽³¹⁾.

Il a été démontré que les fonctionnelles hybrides donnent des résultats remarquablement précis pour un grand nombre de systèmes. Contrairement à l'approximation GGA, elles permettent aussi de décrire correctement les propriétés magnétiques de composées moléculaires des métaux de transition. Cependant, elle n'est pas encore une solution aux problèmes liés à la corrélation électronique en DFT^(32; 33).

4. Théorème de Bloch et base d'ondes planes

Le théorème de Bloch stipule que la fonction d'onde d'un électron dans un système périodique peut s'écrire sous la forme d'un produit d'une onde plane et d'une fonction périodique de même périodicité que le cristal. Chacune des fonctions d'ondes peut s'écrire de la façon suivante :

$$\psi_{nk}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} U_{nk}(\vec{r}) \quad \text{Équation 18}$$

où $U_{nk}(\vec{r})$ est une fonction périodique sur le réseau et \vec{k} un vecteur de la première zone de Brillouin, avec $U_{nk}(\vec{r}) = U_{nk}(\vec{r} + \vec{R})$ où \vec{R} est un vecteur translation du cristal.

Ainsi, les fonctions d'onde sont développées sur une base d'onde plane adaptée aux calculs périodiques et présentant l'avantage d'être facilement mise en œuvre avec des calculs utilisant des pseudopotentiels. Ces fonctions périodiques ($f_{n,k}$) sont composées sur une base d'ondes planes de type :

$$f_{n,k} = \frac{1}{\Omega} \sum_G^{G_{max}} C_{nk}(\vec{G}) e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad \text{Équation 19}$$

G étant l'indice de l'onde plane, Ω le volume de la cellule primitive, n le niveau énergétique et les $C_{nk}(\vec{G})$ sont les composantes des fonctions d'onde dans le réseau réciproque.

Il n'est pas possible de traiter numériquement un nombre infini d'ondes planes. Cependant, il est possible de tronquer le développement en ondes planes en choisissant une énergie de coupure E_{cut} . Cette énergie de coupure constitue un paramètre important pour les calculs DFT car elle influe directement sur leur précision. En effet, plus la valeur de E_{cut} sera élevée, plus la base d'ondes planes sera complète et par conséquent plus le calcul des fonctions d'onde sera précis. Pour des calculs numériques, cette somme est limitée à un nombre fini de termes, seules les ondes planes avec une énergie cinétique inférieure à la valeur de l'énergie de coupure E_{cut} sont conservées.

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} (|\vec{k} + \vec{G}|)^2 < E_{cut} \quad \text{Équation 20}$$

Cette valeur détermine la taille de la base d'onde plane utilisée pour résoudre les équations de Kohn et Sham. Elle joue un rôle important dans la précision et la durée du calcul. Autrement dit, le choix de l'énergie de coupure dépendra d'un compromis entre la précision et le coût de la durée d'un calcul.

5. Conclusion

Le succès grandissant des méthodes DFT se justifie par leur grande souplesse et par le fait que ces méthodes permettent souvent d'obtenir avec une bonne précision et pour un temps de calcul raisonnable des résultats comparables aux données expérimentales.

Cependant, la méthode DFT standard présente un certain nombre d'inconvénients que le développement de différentes fonctionnelles ne permet pas de résoudre complètement. En effet, elles ne peuvent pas décrire correctement les corrélations dynamiques des électrons à longue distance qui sont à l'origine des interactions dispersives. Ainsi, il n'existe pas encore de véritable critère de choix permettant de choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Cette méthode n'est pas adaptée pour résoudre les problèmes posés par les systèmes en états excités malgré le développement de code TDDFT (Time Dependent DFT)⁽³⁴⁾.

Mais, nous ne devons pas oublier l'intérêt majeur de cette approche théorique qui nous permet de disposer d'une méthode permettant, à partir de la détermination de l'état fondamental d'un système d'électrons et d'ions en interaction, d'obtenir une meilleure compréhension de ses propriétés structurales et électroniques. Dans le paragraphe suivant, je vais plus particulièrement présenter le code de calcul DFT (le code VASP) utilisé dans le cadre de mon travail de thèse.

IV. Le code Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)

1. Mise en œuvre du VASP

Le code Vienna *Ab Initio* Simulation Package (VASP) [Kresse, 1993]^(35; 36) est un code de calcul basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité pour l'étude des structures électroniques de systèmes périodiques. Dans cette approche, le système est défini par une super cellule répétée périodiquement à l'infini dans les trois directions de l'espace. Cette approche est parfaitement adaptée pour les solides et les surfaces car elle permet de simuler les systèmes infinis.

Le calcul est effectué de manière itérative et auto-cohérente dénommée self consistent field (SCF), c'est-à-dire que les données de sortie au pas $n-1$ servent de données d'entrées au pas n , le point de départ est donné par un ensemble de fonctions d'ondes d'entrée de densité ρ_{in} (correspondant à un ensemble d'atomes isolés par exemple). La construction et la résolution de l'Hamiltonien de Kohn-Sham permet de construire un nouveau jeu de fonctions d'ondes dont les occupations donnent une nouvelle densité ρ_{out} . Ces deux densités sont ensuite mélangées et la résultante ρ_{mix} est soumise à un test de convergence. Tant que la différence n'est pas inférieure au critère de convergence, on considère que l'état fondamental n'est pas atteint. Ainsi, si le test est négatif, ρ_{mix} est soumise dans le cycle auto-cohérent en tant que densité d'entrée. La procédure est répétée jusqu'à ce que le mélange des densités satisfasse les tests de convergence suivant le principe d'Hellmann Feynman⁽³⁷⁾. Ce principe exige que, pour chaque configuration atomique étudiée, nous réalisons une relaxation atomique et électronique pour obtenir les positions d'équilibre des atomes du système. D'après le

théorème de Hellmann-Feynman, les forces appliquées sur un ion sont définies comme la dérivée de l'énergie totale par rapport aux positions ioniques :

$$F = - \frac{dE}{dR}$$

Équation 21

Un critère de convergence à définir sur les forces calculées permet alors de définir le moment où le système sera considéré à l'équilibre.

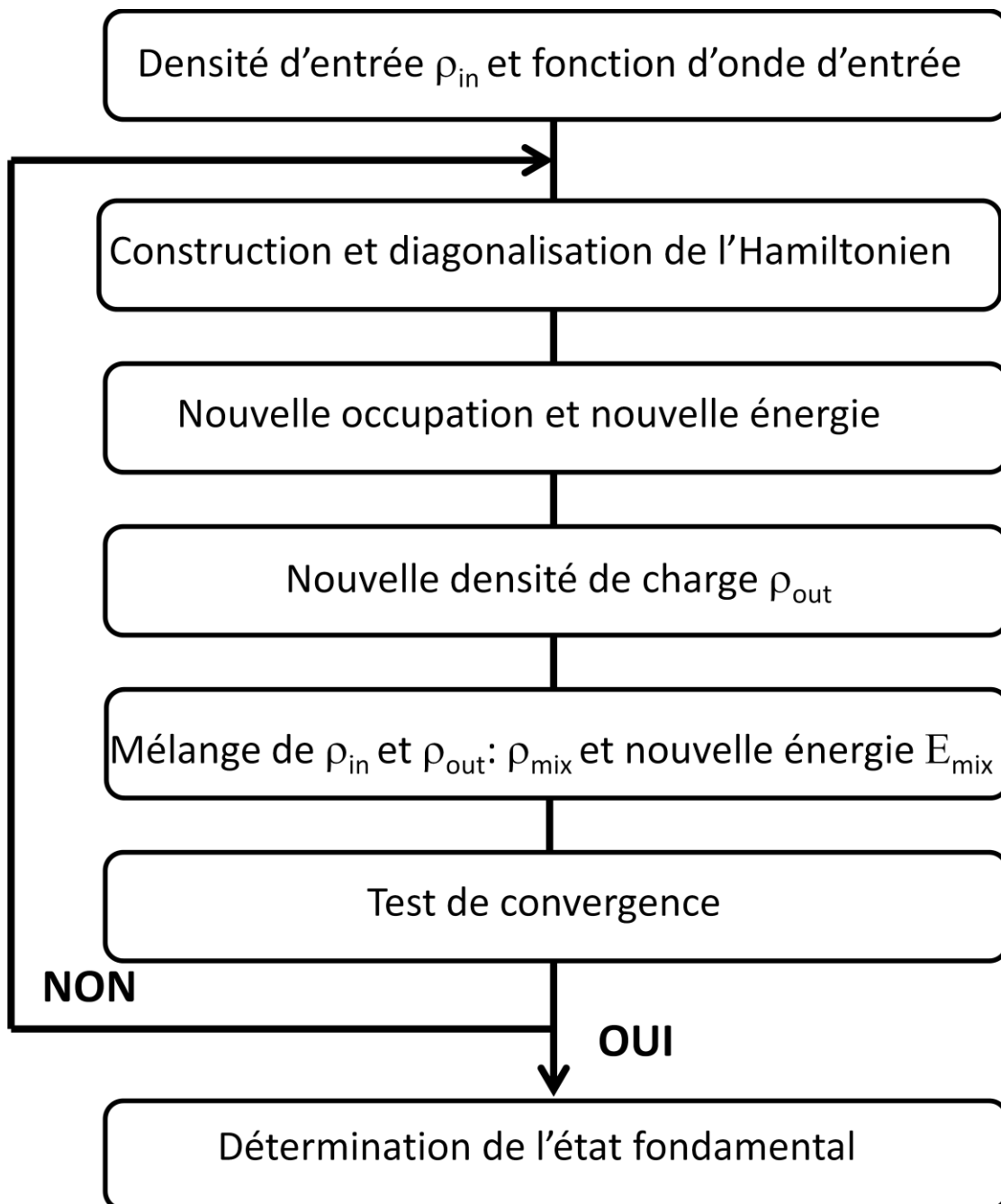


Figure 1: Principe du cycle auto-cohérent de VASP

Les fonctions d'onde sont développées sur une base d'ondes planes adaptée aux calculs périodiques et présentant l'avantage d'être facilement mise en œuvre avec des calculs utilisant des

pseudopotentiels de type Vanderbilt⁽³⁸⁾ ou PAW⁽³⁹⁾. Cette approche consiste à utiliser deux types de fonctions dépendant de la nature de la région considérée : l'une utilise des fonctions d'onde atomiques qui varient fortement à l'intérieur des cœurs et dans l'autre, dans une région dite interstitielle, les fonctions d'onde sont décrites par des ondes planes variant plus lentement. Il y a donc une séparation de l'espace en deux zones. Cette séparation est une conséquence de la forme du potentiel effectif vu par les électrons de valence. En effet, dans la région interstitielle, la densité électronique totale est faible. D'où le choix de se limiter uniquement à quelques ondes planes pour décrire les états de valence de manière satisfaisante. Par contre, à l'intérieur des cœurs, il y a beaucoup de densité électronique dans un faible volume. Les fonctions d'ondes oscillent rapidement, ce qui entraîne de fortes variations de l'amplitude de la densité de charge électronique totale. Ces fortes variations rendent très difficile leur description sous forme d'ondes planes et justifient de traiter les électrons de valence associés différemment dans chaque région de l'espace. Les deux régions sont présentées dans la figure suivante (figure 2).

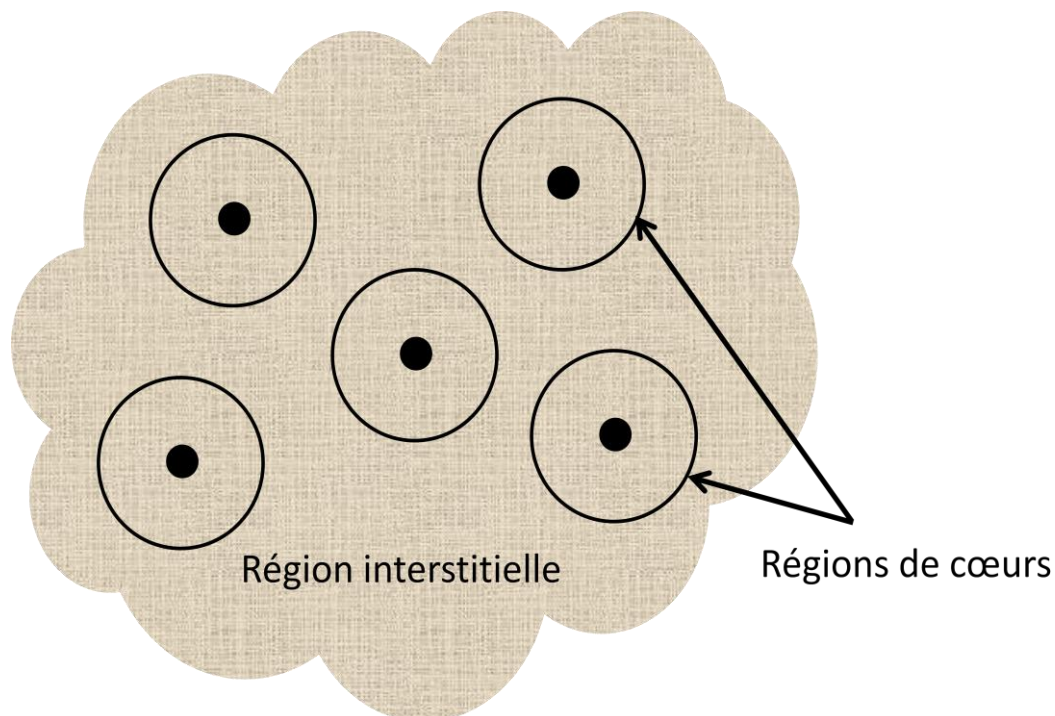


Figure 2: représentation schématique de la décomposition de l'espace physique en régions de cœurs et en région interstitielle

Les fonctions d'onde développées dans l'espace réciproque sont définies pour un nombre infini de points k dans la zone de Brillouin, chaque point contribuant au potentiel électronique dont on déduit l'énergie totale. Mais, afin de pouvoir évaluer numériquement les intégrales portant sur les états occupés de chacun des points, le calcul est effectué avec une grille de points k de taille finie.

2. Intégration de la zone de Brillouin et points k

La description et l'échantillonnage de la zone de Brillouin sont de première importance pour la description des systèmes car elle permet d'accéder à l'ensemble de leurs propriétés (densité électronique, énergie totale, etc...). Par définition, elle correspond à la plus petite maille à savoir la maille de Wigner-Seitz du réseau réciproque de la supercellule étudiée. Dans la pratique, la qualité de la prédiction des propriétés est contrôlée par l'échantillonnage de cette zone en points k. Dans le but de diminuer le nombre de points d'intégration, on utilise les symétries du système. La méthode d'échantillonnage la plus répandue est celle proposée par Monkhorst-Pack⁽⁴⁰⁾ qui permet d'obtenir une grille uniforme de points k de dimension choisie. Ainsi, le choix du maillage en points k est une étape décisive pour chaque calcul. Ces points appartiennent au réseau réciproque dont la taille est inversement proportionnelle au réseau direct. Donc, plus ce dernier est grand moins le réseau réciproque l'est et le nombre de points k nécessaires pour un bon échantillonnage est donc plus faible. Par contre, dans le cas où le réseau direct est de petite dimension, le réseau réciproque sera grand et le nombre de points k devra donc être plus important pour intégrer correctement la zone de Brillouin. De plus, le nombre de points k dans une direction de l'espace doit être également proportionnel à celui des autres directions. Par exemple, si dans une direction la maille est deux fois plus grande que dans une autre il faudra deux fois moins de points k. Tout ceci pour garder une répartition spatiale des points k la plus uniforme possible.

3. Densité d'état

La densité d'état (DOS) comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. Cette densité a été obtenue en intégrant la zone de Brillouin avec la méthode des tétraèdres⁽⁴¹⁾. La densité d'état totale permet, par exemple, d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. De plus, pour chaque atome, on définit une sphère de rayon donné à l'intérieur de laquelle on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type s , p , d ou f . On obtient ainsi les densités d'état partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Les projections de la densité d'état totale dépendent des rayons des sphères sur lesquelles sont projetées les densités d'états partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative. Pour tous les calculs de DOS effectués avec VASP, le rayon choisi pour un atome sera le rayon de Wigner-Seitz tel qu'il est défini dans le pseudopotentiel.

4. Pseudopotentiels

Résoudre un problème avec un très grand nombre d'atomes et donc avec un très grand nombre d'électrons est numériquement délicat du fait de la taille de la mémoire vive et du temps de calcul nécessaire.

Or, dans la plupart des cas, les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans l'établissement des liaisons chimiques. Les électrons de cœur ne sont quasiment pas affectés par les changements d'environnement et sont peu perturbés par rapport à la situation de l'atome isolé. Cette situation permet de les regrouper avec les noyaux, pour constituer des ions rigides : c'est l'approximation du cœur gelé.

La méthode du pseudopotentiel consiste à regrouper les électrons de cœur avec leur noyau afin de créer un potentiel effectif ressenti par les électrons de valence.

Le code de calcul VASP utilise trois types de pseudopotentiels différents, les pseudopotentiels à conservation de norme (NC-Norm-Conserving PP), les pseudopotentiels ultra-doux (US-PP-Ultra-Softs PP)⁽³⁸⁾ et les combinaisons de pseudopotentiels et d'ondes augmentées linéarisées (PAW-Projector Augmented-Wave Potential)^(42; 39).

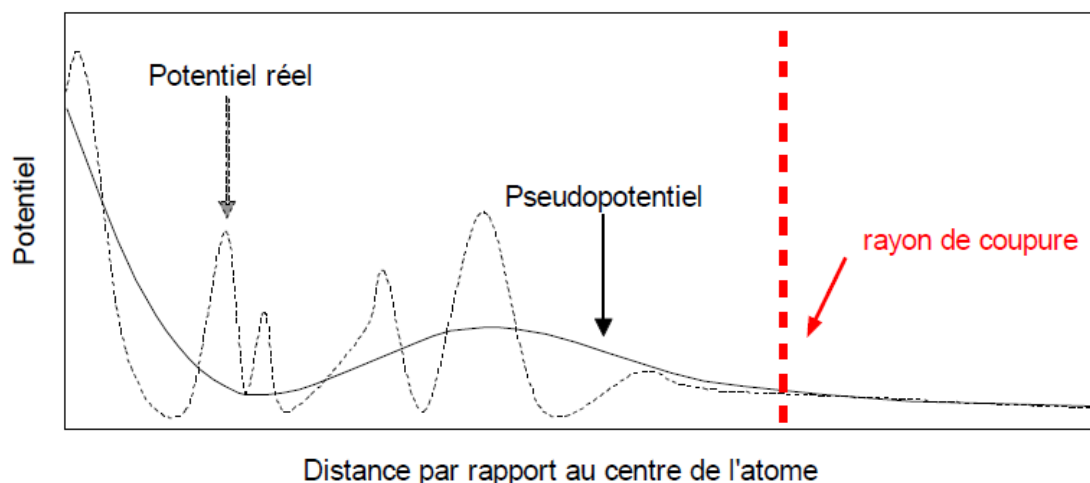


Figure 3: Principe de la construction d'un pseudopotentiel. Les courbes en pointillés et pleines représentent le potentiel réel et le pseudopotentiel respectivement. Dans la région inférieure au rayon de coupure, le pseudopotentiel est beaucoup plus lisse que le potentiel réel. Au-delà du rayon de coupure le pseudopotentiel est idéalement identique au potentiel réel.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons préféré utiliser les pseudopotentiels PAW pour la description des électrons de valence. En effet, cette méthode est plus précise que les pseudopotentiels ultra-doux car les rayons de coupure de cœur sont plus petits.

5. Les forces de Van der Waals

Les forces de Van der Waals sont à la base d'un grand nombre de phénomènes chimiques, biologiques ou physiques. Elles occupent donc une importance particulière tant au niveau théorique qu'expérimental. En effet, la mise en présence de différents atomes ou molécules composés d'électrons et de noyaux engendre des interactions qui peuvent être répulsives ou attractives. Ces interactions peuvent être de type électrostatique, dispersif ou d'échange. On peut certes traiter les interactions électrostatiques dans le cadre de la mécanique classique mais les interactions d'échange et corrélation nécessitent un traitement quantique.

Les forces de Van der Waals regroupent plusieurs forces d'interactions relativement faibles par rapport aux liaisons chimiques mais elles jouent un rôle important dans la plupart des systèmes chimiques et physiques. Leur rôle est primordial dans la structure de l'ADN et des protéines, la formation des assemblages et des agrégats ainsi que sur le contrôle de l'orientation des molécules sur les surfaces. Les contributions majeures qui définissent les forces de Van der Waals sont les suivantes :

- M. Keesom⁽⁴³⁾ est le premier à avoir proposé un modèle permettant de définir l'énergie d'interaction entre deux molécules séparées par une distance R et possédant des moments dipolaires permanents μ_1 et μ_2 , l'énergie d'interaction est proportionnelle au carré des

moments dipolaires et inversement proportionnelle à la température ainsi qu'à la puissance sixième de la distance.

$$E_{Keesom} = -\frac{2 \mu_1^2 \mu_2^2}{3 k T} \frac{1}{R^6} \quad \text{Équation 22}$$

- Un peu plus tard, Debye ⁽⁴⁴⁾ a décrit l'interaction d'un dipôle induit d'une molécule et d'un dipôle permanent d'une autre molécule. La polarisation dipolaire moyenne est noté α .

$$E_{Debye} = -\mu_1^2 \alpha \frac{1}{R^6} \quad \text{Équation 23}$$

- C'est finalement London ⁽⁴⁵⁾ qui va donner une expression plus générale des interactions entre des paires de molécules apolaires c'est-à-dire entre deux dipôles induits, que les modèles de Keesom et Debye sont incapables de décrire.

$$E_{London} = -\frac{3}{4} \frac{\alpha^2 h \nu}{R^6} \quad \text{Équation 24}$$

où $h \nu$ est l'énergie d'ionisation de la molécule.

En résumé, l'interaction de Van der Waals attractive qui est la somme des trois contributions précédentes est proportionnelle à la puissance sixième de la distance inter-atomique (R) et peut s'écrire simplement sous la forme suivante :

$$E = -\frac{C_6}{R^6} \quad \text{Équation 25}$$

C_6 est une constante qui correspond aux propriétés moléculaires du matériau.

Element	C_6	R_0	Element	C_6	R_0
H	0.14	1.001	K	10.80 ^c	1.485
He	0.08	1.012	Ca	10.80 ^c	1.474
Li	1.61	0.825	Sc–Zn	10.80 ^c	1.562 ^d
Be	1.61	1.408	Ga	16.99	1.650
B	3.13	1.485	Ge	17.10	1.727
C	1.75	1.452	As	16.37	1.760
N	1.23	1.397	Se	12.64	1.771
O	0.70	1.342	Br	12.47	1.749
F	0.75	1.287	Kr	12.01	1.727
Ne	0.63	1.243	Rb	24.67 ^c	1.628
Na	5.71 ^c	1.144	Sr	24.67 ^c	1.606
Mg	5.71 ^c	1.364	Y–Cd	24.67 ^c	1.639 ^d
Al	10.79	1.639	In	37.32	1.672
Si	9.23	1.716	Sn	38.71	1.804
P	7.84	1.705	Sb	38.44	1.881
S	5.57	1.683	Te	31.74	1.892
Cl	5.07	1.639	I	31.50	1.892
Ar	4.61	1.595	Xe	29.99	1.881

Tableau 1: Paramètres C_6 (en $\text{Jnm}^6 \cdot \text{mol}^{-1}$) et rayons de Van der Waals R_0 (en Å) pour les éléments de H à Xe, avec ^cAverage of preceding group VIII and following group III element et ^dAverage of preceding group II and following group III element d'après la référence (46)

Comme les effets de corrélation électronique sont purement non locaux, aucune approximation locale ou semi-locale ne permet d'en rendre compte dans le cadre de la DFT. Dans le but d'en tenir compte pour traiter les interactions de dispersion qui sont parfois primordiales dans les systèmes chimiques, des corrections ont été introduites. De nouvelles fonctionnelles ont été développées pour traiter les interactions de Van der Waals au sein de la DFT. Une étude approfondie de ces méthodes a été rapportée par Johnson et al ⁽⁴⁷⁾, Truhlar et al ^(48; 49), Becke et Kannemann ⁽⁵⁰⁾ et récemment par Kolandaivel ⁽⁵¹⁾.

Dans VASP, plusieurs méthodes ont été proposées pour tenir compte des forces dispersives telles que la méthode proposée par Grimme ⁽⁴⁶⁾ ou une méthode basée sur des fonctionnelles adaptées ⁽⁵²⁾. La méthode de Grimme repose sur l'introduction d'un terme semi-empirique pour corriger les interactions dispersives de la forme $C_6 R^{-6}$ où C_6 présente un coefficient d'interaction isotrope. L'énergie du système est alors définie par :

$$E_{\text{DFT-D}} = E_{\text{KS}} + E_{\text{Disp}} \quad \text{Équation 26}$$

où E_{KS} est l'énergie de Kohn Sham obtenue par un calcul DFT et E_{Disp} est la correction de la dispersion.

Par la suite, une nouvelle fonctionnelle appelée B97-D a été paramétrisée en incluant cette correction semi-empirique. Elle donne des résultats précis pour un grand nombre de systèmes ⁽⁴⁶⁾. Dans notre étude, du fait de la taille des systèmes étudiés, nous avons utilisé la fonctionnelle PBE dans les approximations du gradient généralisé, de la densité locale et ajouté le terme du Van der Waals proposé par Grimme.

6. Conclusion

Nous avons décrit brièvement le code VASP qui nécessite un certain nombre d'approximations pour rendre son utilisation pratique. Cependant, nous ne devons pas perdre de vue, qu'il existe plusieurs autres méthodes de calcul des propriétés des systèmes solides. A titre d'exemple, nous pouvons citer les codes ABINIT ⁽⁵³⁾ et SIESTA ⁽⁵⁴⁾. Dans le premier, les fonctions d'onde sont décrites comme la superposition d'ondes planes. Tandis que le code SIESTA est basé sur une méthode différente d'expansion des fonctions d'onde sur une base d'orbitale atomique localisée.

Chaque code de calcul développé dans le cadre de la méthode DFT présente des avantages et des inconvénients. Par exemple, un code d'onde plane sera plus indiqué pour traiter des systèmes périodiques (volume, surface) tandis que l'utilisation d'une base localisée sera plus indiquée pour traiter des systèmes moléculaires ou des clusters non périodiques.

V. Calcul des charges et images STM

1. Approximation de Tersoff-Hamann

Nous commencerons par un rappel sur le microscope à effet tunnel : STM (Scanning Tunneling Microscopy).

Ce microscope a été développé par Binnig et Rohrer en 1981, prix Nobel de physique en 1986⁽³⁾, Cet outil est devenu indispensable pour la caractérisation des surfaces en permettant l'étude à l'échelle nanométrique avec une résolution atomique. Son principe de fonctionnement est basé sur la mesure d'un courant d'électrons qui passe, par effet tunnel, d'une électrode (la pointe) à une autre (l'échantillon), ou vice-versa, à travers une barrière de potentiel. Expérimentalement, en appliquant une différence de potentiel, on déplace la pointe à quelques angströms au dessus de l'échantillon et on détecte un courant tunnel. Ce courant dépend de la distance pointe-échantillon ainsi que des densités électroniques de la pointe et de la surface. L'amplitude du courant diminue exponentiellement en fonction de la distance entre la pointe et la surface⁽⁵⁵⁾. Le microscope à effet tunnel permet donc d'observer et d'étudier les systèmes à l'échelle nanométrique.

Différentes méthodes et théories ont été développées ces dernières années dans le but de calculer le courant tunnel et simuler des images STM pouvant être comparées à l'expérience. L'approche de Bardeen⁽⁵⁶⁾ est le premier modèle qui a traité le courant tunnel. Bardeen a modélisé le courant tunnel d'une jonction métal-isolant-métal épitaxiée en rapport avec des mesures expérimentales de gap supraconducteur⁽²⁶⁾. Le modèle de Bardeen reste applicable tant que la pointe et la surface ne sont pas trop proches et tant que la tension appliquée reste faible.

Le modèle de Bardeen repose sur plusieurs approximations : il suppose que l'effet tunnel est suffisamment faible pour permettre de se limiter au premier ordre dans les approximations et que les électrons sont traités d'une manière indépendante et donc les interactions entre les électrons ne sont pas prises en compte. De plus, Bardeen suppose qu'il n'y a pas de recouvrement entre les états de la pointe et ceux de l'échantillon et que les probabilités pour que les états de la pointe et de l'échantillon soient occupés sont indépendantes et ne varient pas en fonction du courant tunnel. L'approche de Bardeen est extrêmement simplifiée et incomplète. Elle néglige en effet, toute influence de l'interaction entre le métal et le semiconducteur sur la nature des états d'interface. Très rapidement, il est donc apparu nécessaire de développer des méthodes de calcul pour comprendre l'importance de la pointe STM et son influence sur les systèmes observés.

En 1983, Tersoff et Hamann ont appliqué ce formalisme à la géométrie particulière du microscope à effet tunnel⁽⁵⁷⁾. L'approximation de Tersoff-Hamann consiste à assimiler la pointe à un atome isolé et les fonctions d'onde de la pointe sont prises comme étant des fonctions d'onde de type atomique ayant une symétrie sphérique (orbital atomique s). Ce modèle peut être représenté par un cercle de centre r_0 et de rayon R (d représente la distance pointe échantillon).

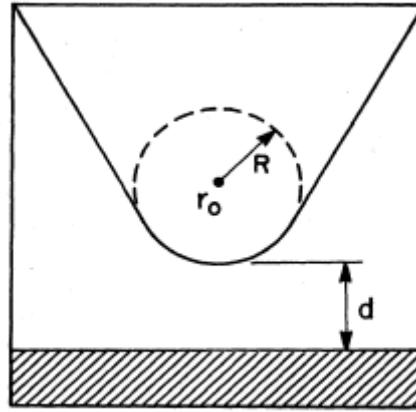


Figure 4: modèle de l'extrémité de la pointe proposée par Tersoff-Hamann, d'après l'article (57)

L'expression du courant tunnel dans l'approximation de Tersoff-Hamann est la suivante

$$I \propto V D_{\text{pointe}} E_f \frac{R^2}{k^4} e^{kR} \rho(\vec{r}_0, E_f) \quad \text{Équation 27}$$

Le paramètre k est égal à $\frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar}$, où ϕ est le travail de sortie des électrons ($\phi_{\text{pointe}} = \phi_{\text{échantillon}} = \phi$) et $\rho(\vec{r}_0, E_f)$ est la densité d'état locale de la surface à la pointe. On comprend alors que le courant tunnel est proportionnel à la densité d'état locale (LDOS) de l'échantillon convoluée avec celle de la pointe. Ainsi, ce courant dépend de la tension appliquée entre la pointe et la surface *i.e.* son signe détermine le transfert électronique :

- Une tension positive appliquée à l'échantillon donnera une cartographie des états vides : dans ce cas, les électrons passent des états pleins de la pointe vers les états vides de la surface de l'échantillon.
- Une tension négative appliquée donnera une cartographie des états pleins de l'échantillon : les électrons passent des états pleins de la surface de l'échantillon vers les états vides de la pointe.

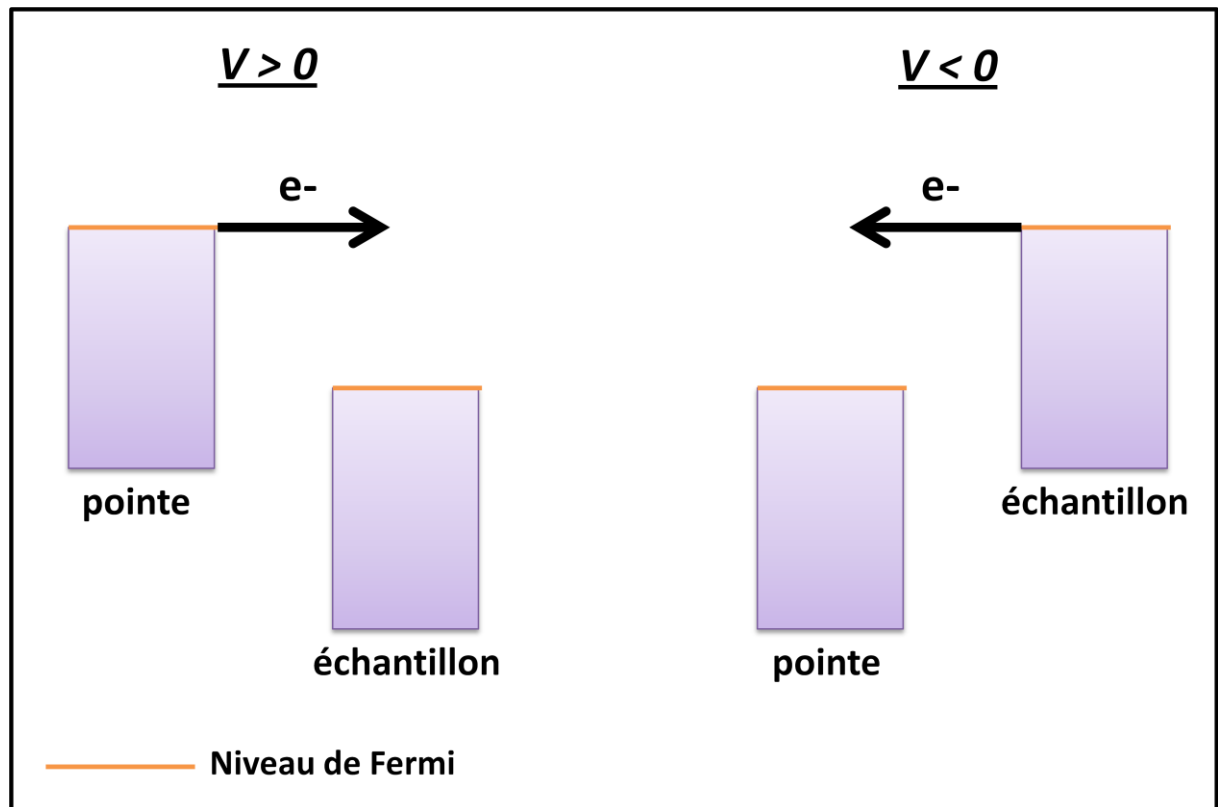


Figure 5: Influence du signe de la tension sur le sens du courant tunnel

Bien que le calcul des images STM par l'approximation de Tersoff-Hamann permette d'interpréter qualitativement les images expérimentales, il est important de signaler que cette méthode présente un certain nombre de limitations. On peut citer, par exemple, l'absence de prise en compte de la dimension de la forme d'une pointe réelle. De plus, le fait de décrire la pointe par une seule orbitale s'est loin de correspondre à la réalité.

En conclusion, le modèle de Tersoff-Hamann permet d'obtenir des images qualitatives correctes mais l'interprétation des images STM reste délicate puisque les corrugations mesurées ne correspondent pas nécessairement à des variations topographiques, mais plutôt aux variations de la densité d'état locale. Cependant, cette limitation n'empêche pas cette méthode d'être largement utilisée dans la littérature^(58; 59).

2. bSKAN

Afin d'améliorer les images STM calculées et de rester proche de l'expérience, il est important d'introduire une pointe STM dans le calcul. C'était le but des travaux de Werner A. Hofer⁽⁶⁰⁾ lorsqu'il a développé le code bSKAN qui se base sur l'approche de Bardeen ou de l'hamiltonien de transfert⁽⁵⁶⁾ et sur l'approche de Landauer-Buttiker ou de la diffusion multiple⁽⁶¹⁾.

Tersoff-Hamann	$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \sum_{\mu\nu} \left \int (\chi^*_{\nu} \nabla \psi_{\mu} - \psi_{\mu} \nabla \chi^*_{\nu}) \right ^2 \delta(E_{\nu} - E_{\mu} - eV_{bias})$
Bardeen	$I_{(0)} = \frac{4\pi e}{\hbar} \sum_{ik} [f(\mu_S, E_k) - f(\mu_T, E_i)] \times$ $\times \left -\frac{\hbar^2}{2m} M_{ik} \right ^2 \delta(E_i - E_k).$
Landauer	$I = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dE [f(\mu_S, E) - f(\mu_T, E)] \times$ $\times Tr [\Gamma_T(E) G^R(E) \Gamma_S(E) G^A(E)]$

Figure 6: Différentes expressions du courant tunnel, V_{bias} correspond à la tension appliquée, M_{ik} est un élément de la matrice tunnel, f est la fonction de distribution de Fermi, G est la fonction de Green, Γ_T et Γ_S sont les 'self' énergies dites de contact pour la pointe et la surface respectivement, d'après l'article (62)

Dans le cas de l'acquisition expérimentale d'une image STM, la partie inférieure de la pointe et la surface de l'échantillon ne présente pas un contact entre deux surfaces lisses et régulières. En particulier, l'extrémité de la pointe peut contenir de nombreuses aspérités dont l'une jouera le rôle de sonde. Pour contourner ce problème, Il est possible d'utiliser une pointe très fine présentant un seul atome de tungstène à l'extrémité de cette pointe. Dans la simulation des images STM des surfaces de semiconducteur, l'hypothèse initiale était d'avoir une pointe propre de tungstène ou une pointe contaminée par des atomes de silicium ayant une forme symétrique tétraédrique ou pyramidale. Dans la plupart des cas la pointe se termine par un atome de tungstène. Des simulations détaillées sur des surfaces de silicium, des surfaces passivées par l'hydrogène et des molécules simples adsorbées comme l'acétylène, le benzène, styrène ou anhydride métallique sur des surfaces de silicium ont été effectuées^(63; 64; 65; 66).

D'après le résultat de ces simulations, le meilleur accord entre expérience et simulation est obtenu avec une pointe de tungstène pur de forme pyramidale. Cette pointe est adaptée pour permettre de reproduire des images avec une courbure de la surface relativement faible et d'obtenir la bonne hauteur apparente dans le cas où les molécules sont adsorbées au-dessus de la surface, comme dans le cas du styrène⁽⁶⁴⁾.

Le modèle de la pointe est représenté sur la figure suivante d'après la référence (67):

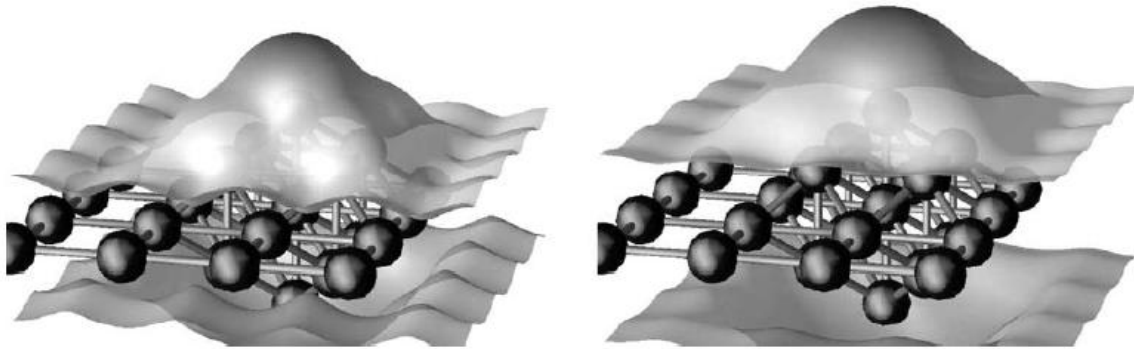


Figure 7 (67) : Modèle de la pointe STM calculée sur une surface de semi conducteur ainsi que deux contours de densités, le premier à $0,05 \text{ \AA}^3$ à gauche et le deuxième à $0,01 \text{ \AA}^3$ à droite. Ces états sont pris dans l'intervalle $E_f \pm 3 \text{ eV}$, d'après l'article (67)

Les simulations des images STM dans le cadre du code bSKAN s'effectuent en deux étapes :

- Tout d'abord, les structures électroniques (les fonctions d'onde) de la surface et de la pointe STM sont calculées séparément dans le cadre du code VASP ⁽³⁵⁾.
- Ensuite, le système est placé entre deux électrodes métalliques. À partir des informations de la première étape, le code bSKAN calcule le courant tunnel traversant cette surface entre les deux électrodes selon la technique choisie : de la méthode de Bardeen à la méthode de Landauer.

Le résultat de cette simulation est représenté dans la figure suivante :

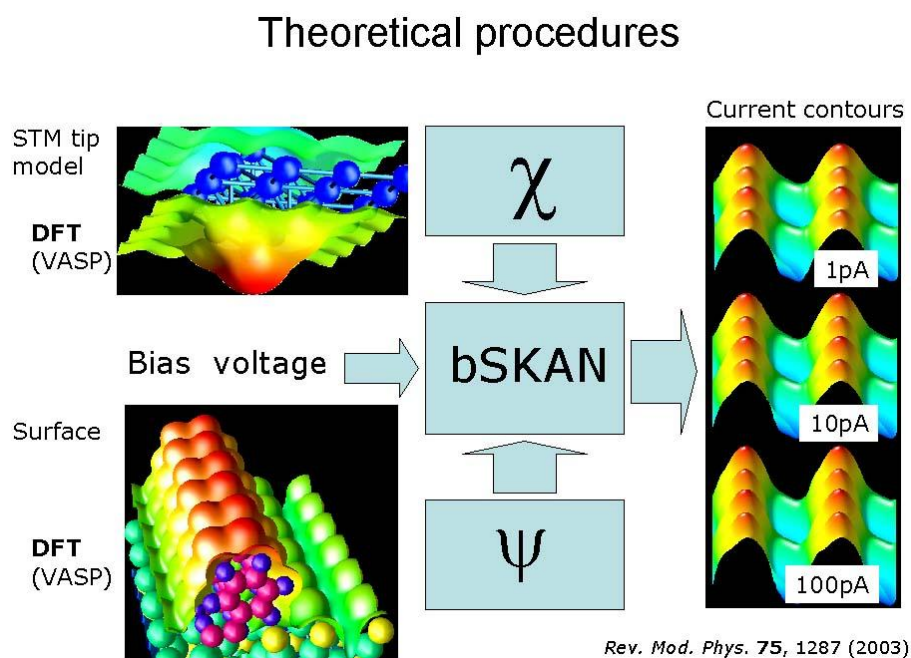


Figure 8: mode de fonctionnement du code bSKAN

3. Laplacien de la charge

Face aux difficultés pour caractériser la liaison chimique dans un système moléculaire, la détermination de la localisation des électrons dans la molécule devient nécessaire.

L'introduction de la notion de liaison chimique a pour origine les travaux de Lewis ⁽⁶⁸⁾ basés sur le postulat que la paire d'électrons devient l'acteur majeur de la liaison chimique. Un peu plus tard, le principe d'exclusion de Pauli a permis de rationaliser l'existence d'un appariement des électrons au sein d'une liaison. En 1925, la mécanique quantique a fourni des preuves formelles de l'existence des liaisons sur la base des approches de type orbitales moléculaires. Cependant, ces procédures dépendent de la méthode de calcul ainsi que des approximations réalisées pour calculer les fonctions d'onde. Une approche plus rigoureuse consiste à chercher cette information directement sur la base de distribution de la densité électronique dans l'espace. Associé à l'analyse topologique, ces fonctions présentent un outil puissant de description de la liaison. Daudel ⁽⁶⁹⁾ a, par la suite, proposé une première tentative de partition de l'espace augmentant la probabilité de trouver un nombre donné d'électrons. Cependant, cette première approche présente une difficulté pour déterminer cette partition.

Bader ⁽⁷⁰⁾ a proposé par la suite une partition de l'espace basée sur le gradient de la densité électronique. Cette approche repose essentiellement sur la recherche d'un moyen de caractériser d'une façon rigoureuse les liaisons ou les paires électroniques non liantes dans les molécules et les solides. Ainsi, Richard a montré que les propriétés mathématiques de la fonction de densité de charge permettent de diviser l'espace moléculaire en volumes atomiques, cette partition est basée sur le gradient de la densité électronique $\nabla\rho(\vec{r})$. ^(71; 70), ce qui a introduit la notion d'atome dans une molécule (Theory of atom in molecule). Cette théorie a permis d'accéder aux analyses topologiques de la liaison chimique. Les régions de l'espace qui sont caractérisées par un gradient de densité électronique nul $\nabla\rho(\vec{r}) = 0$ permettent la formation des surfaces appelées surfaces de flux nul qui partagent l'espace en bassins atomiques. En plus, ce formalisme a permis de définir le Laplacien de la densité électronique $\nabla^2\rho(\vec{r})$ qui nous donne une information sur l'accumulation ou la déplétion de la densité de charge locale, ce qui est utilisé pour obtenir des informations importantes concernant la liaison chimique ainsi que la réactivité atomique.

Le Laplacien de la densité électronique $\nabla^2\rho(\vec{r})$ est un aspect important de la théorie topologique caractérisant la concentration et la déplétion d'électrons en chaque point d'un système et permettant l'analyse des interactions intra et inter moléculaires. Le signe du Laplacien est particulièrement intéressant sur le plan du concept de la liaison chimique : il dépend de la relation entre les principales courbures de la densité électronique en \vec{r} et de ce fait, reflète la nature des interactions atomiques. La valeur du Laplacien aux points critiques de liaison fournit une information précise sur la nature de la liaison chimique : une valeur positive de $\nabla^2\rho(\vec{r})$ présente une faible densité de charge (pas de liaison chimique) alors qu'une valeur négative de $\nabla^2\rho(\vec{r})$ présente une densité de charge relativement importante donc une interaction dont les électrons sont partagés (liaison chimique).

Les surfaces séparatrices permettent de partager l'espace physique en régions de non recouvrement qui correspondent aux bassins attracteurs comportant en général un seul atome ou attracteur. Ces surfaces délimitent des surfaces atomiques qui correspondent à la limite de chaque bassin atomique. Cette délimitation permet d'accéder à la charge atomique à partir de l'intégration de la densité de charge sur l'ensemble du volume correspondant au bassin atomique.

Bien que le Laplacien donne une bonne analyse des structures moléculaires dans la plupart des cas, il ne permet pas d'étudier le cas des molécules polarisables. Des efforts pour établir un nouveau champ de force polarisable basé sur la partition atomique de la densité ont été réalisés. C'est dans ce cadre que Becke et Edgecombe ⁽⁷²⁾ ont développé une fonction appelée Electron Localisation Function (ELF) qui tient compte explicitement de la nature fermionique des électrons et de la répulsion de Pauli sur le comportement des électrons. Elle permet de déterminer le degré d'appariement des électrons et de localiser les régions de l'espace qui sont dominées par un comportement de paire électronique.

Chapitre 2

Etude des surfaces

Sommaire

I.	Introduction.....	36
II.	Etude volumique de la surface du silicium.....	36
1.	Structure atomique et étude des points k	36
2.	Structure électronique	38
III.	Etude des surfaces Si(111) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° et Si(111) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-B.....	39
1.	Etude de la surface Si(111) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°	39
a.	Etude structurale.....	40
b.	Etude énergétique.....	41
c.	Etude électronique	42
2.	Etude de la surface Si(111) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-B.....	42
a.	Position du bore : Etude énergétique et électronique.....	43
b.	Cas du défaut de bore	47
3.	Conclusion	48

I. Introduction

Le silicium est l'élément le plus abondant sur la terre après l'oxygène, il n'existe pas à l'état libre mais sous forme de silice ou de silicates. Cet élément est le composant essentiel du verre et à partir du 20^{ème} siècle, il a été utilisé dans la fabrication de dispositifs électroniques sous la forme de dioxyde de silicium (SiO_2) du fait de sa stabilité à haute température, de ses propriétés électroniques et de ses très bonnes caractéristiques diélectriques. Pour obtenir du silicium le plus pur possible pour des applications électroniques, il faut réaliser la recristallisation de ce matériau sous atmosphère contrôlée.

II. Etude volumique de la surface du silicium

1. Structure atomique et étude des points k

Le silicium cristallin présente une structure de type diamant, composée de deux structures cubiques faces centrées, l'une décalée par rapport à l'autre d'un quart de diagonale. Expérimentalement, cet élément présente un paramètre de maille $a=5,43 \text{ \AA}$ ⁽⁷³⁾. Dans cette structure, tous les sites atomiques sont équivalents, chaque atome de silicium occupe un site tétraédrique et possède 4 premiers voisins à une distance $d_{\text{Si-Si}}= 2,21 \text{ \AA}$.

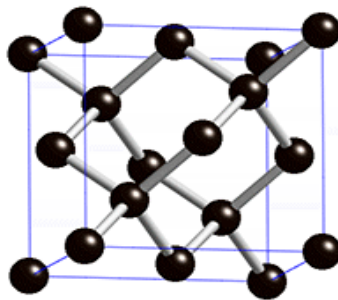


Figure 9: La structure diamant

Afin de pouvoir comparer nos résultats théoriques avec les résultats expérimentaux, nous avons effectué une étude du silicium monocristallin en utilisant le logiciel de calcul VASP, basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), dans le cadre des approximations GGA et LDA.

La figure ci-dessous présente l'évolution de l'énergie du silicium monocristallin en fonction du paramètre de maille dans le cadre de l'approximation GGA. Le minimum d'énergie correspond à un paramètre de maille $a=5.47 \text{ \AA}$, qui est en accord avec la valeur expérimentale ($a=5.43 \text{ \AA}$) ⁽⁷³⁾.

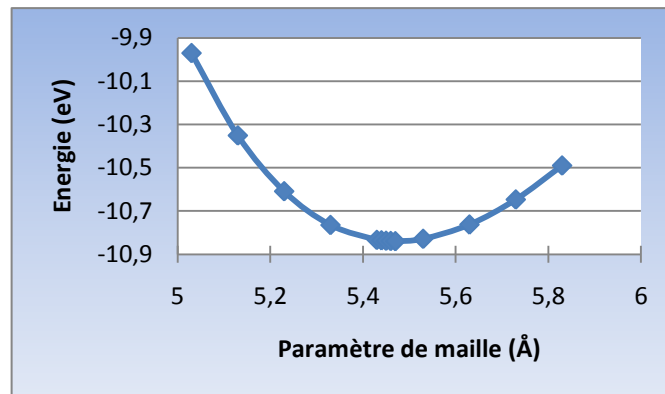


Figure 10: Energie totale du Si volumique en fonction du paramètre de maille (en GGA)

Nous avons également étudié l'évolution de l'énergie du silicium monocristallin en fonction du paramètre de maille dans le cadre de l'approximation LDA. Le minimum d'énergie correspond à un paramètre de maille, $a=5.41$ Å, en accord également avec la valeur expérimentale⁽⁷³⁾.

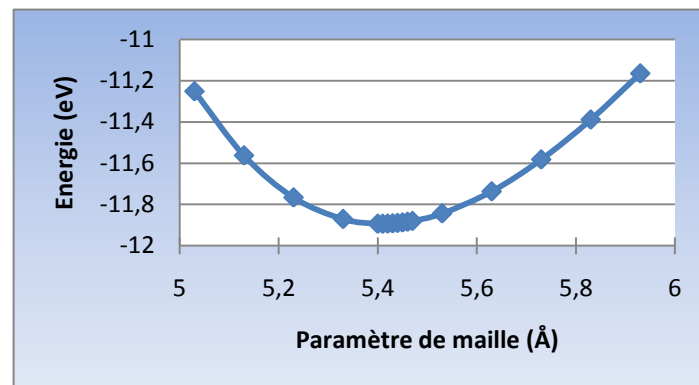


Figure 11: Energie totale du Si monocristallin en fonction du paramètre de maille (en LDA)

Nous remarquons que la valeur du paramètre de maille calculée par rapport à la valeur expérimentale est légèrement plus grande en GGA et légèrement plus petite en LDA. Ainsi, l'approximation de la densité locale (LDA) sous-estime le paramètre de maille, tandis que, l'approximation des gradients généralisés la surestime. Ce résultat est conforme aux études réalisées en DFT, les énergies de cohésion sont sur-estimées en LDA et sous-estimées en GGA⁽²⁸⁾.

Nous présentons, dans la figure 12, la variation de l'énergie du Si en fonction du nombre de points k en gardant le paramètre de maille constant $a=5.47$ Å.

Nous remarquons qu'à partir de 10 points k, les fluctuations de l'énergie sont inférieures à 10^{-2} eV. L'utilisation de 20 points k dans la zone de Brillouin irréductible est donc largement suffisante pour obtenir une convergence en énergie satisfaisante.

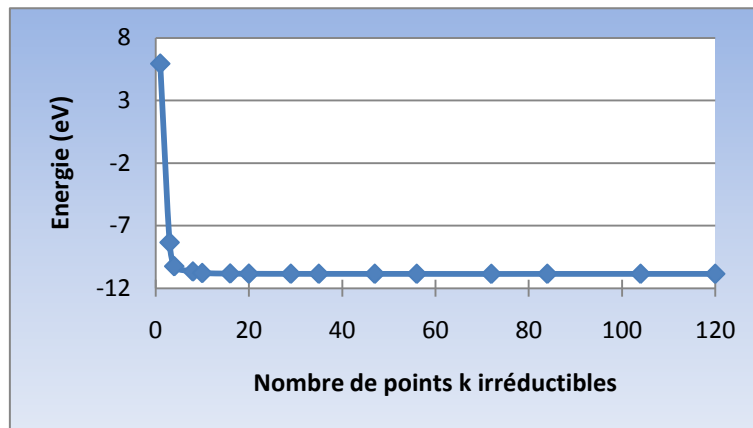


Figure 12: Energie totale du Si monocristallin en fonction du nombre de points k

2. Structure électronique

La densité d'état totale du silicium (figure 13) montre l'existence de deux bandes : une bande de conduction et une bande de valence séparées par un gap d'énergie.

Nos résultats sont en bon accord avec des calculs effectués à l'aide d'une autre méthode (méthode de Huckel étendue) ⁽⁷⁴⁾ utilisant 2496 points k .

Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies

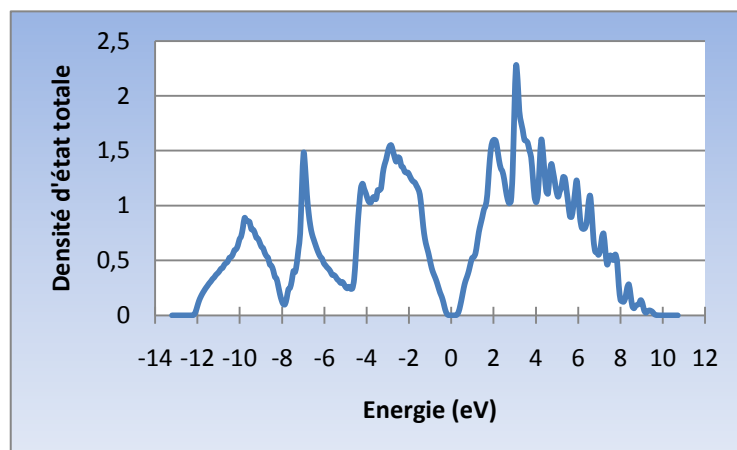


Figure 13: Densité d'état totale du silicium monocristallin

La figure 14 montre les densités d'états s , p et d du silicium, la bande de valence est composée de trois structures distinctes et est séparée par un gap de 0,57 eV de la bande de conduction.

De -12 eV à -8 eV les états s dominent, de -8 eV à -4 eV la contribution des états s et p domine, de -4 eV à 0 eV c'est la contribution p qui domine, les orbitales d sont surtout présentes dans la bande de conduction.

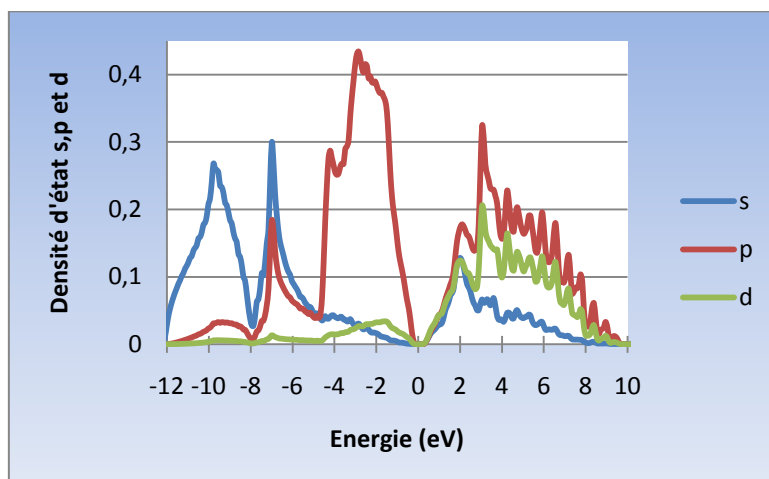


Figure 14: Densités d'état s,p et d du silicium

La figure 15 représente un agrandissement de la figure 14 centré sur le gap dont l'énergie calculée est $E_g = 0,57\text{eV}$ qui est plus faible que le gap expérimental ($1,17\text{eV}$)⁽⁷⁵⁾. Ce résultat confirme, comme nous l'avons abordé dans les méthodes théoriques, la difficulté pour les méthodes DFT de représenter le gap.

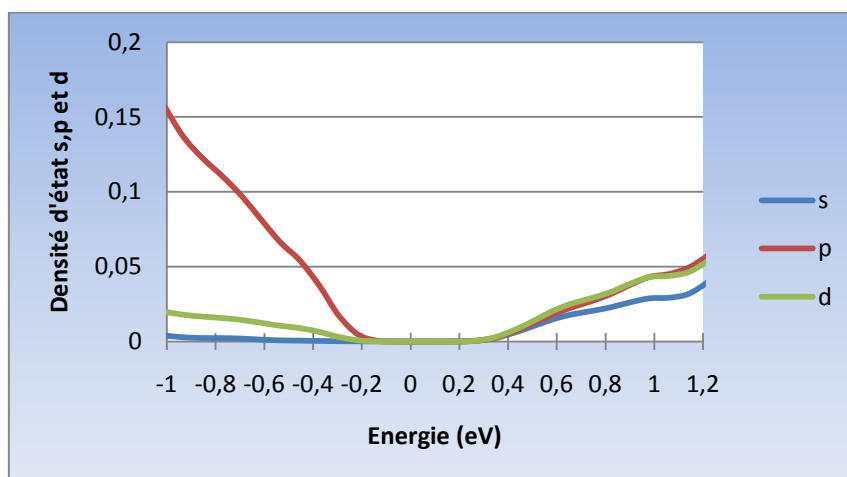


Figure 15: Densités d'état du silicium entre -1 eV et -1,2 eV : le gap d'énergie $E_g=0,57\text{ eV}$

III. Etude des surfaces Si(111) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° et Si(111) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-B

1. Etude de la surface Si(111) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°

La surface Si (111) est obtenue suite à un clivage du cristal selon le plan (111), une reconstruction (2x2) apparaît mais elle n'est pas stable à haute température et on observe une reconstruction (7x7) par microscope à effet tunnel (STM) après recuit⁽⁷⁶⁾. La reconstruction 7x7 a fait l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales^(77; 76). Elle est très réactive et il a été établi que le dépôt d'un élément chimique du groupe III (Al, Ga, In) sur une surface de silicium induit une reconstruction ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° par substitution de l'atome de Si par l'un de ces éléments. En effet,

les éléments qui possèdent un rayon covalent plus grand que celui du silicium présentent une insertion plus difficile dans la structure du silicium. Au contraire, le bore, qui appartient également au groupe III, présente du fait de son rayon covalent plus petit que celui du silicium un comportement totalement différent. Le bore se substitue à un atome de silicium en dessous de l'adatom. Dans un premier temps, nous allons présenter une étude énergétique de la surface Si(111) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ effectuée dans le cadre de la DFT afin de déterminer la structure atomique de cette surface.

a. Etude structurale

La surface présente une reconstruction Si(111) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. La cellule unité utilisée dans le cadre de nos calculs est présentée sur la figure 16. Elle est constituée de 15 couches de silicium avec trois atomes de silicium par couche. Les trois liaisons arrières de la cellule sont saturées par trois atomes d'hydrogène.

Nous avons étudié l'effet des atomes d'hydrogène sur la structure électronique de la surface. En effet, en l'absence des atomes hydrogène, des densités d'état apparaissent dans le gap. Ces états sont dus aux liaisons arrières du silicium non saturées. Après saturation par les hydrogènes, ces états disparaissent du niveau de Fermi et sont décalés vers les niveaux plus bas en énergie. Les hydrogènes qui saturent les liaisons arrières permettent ainsi de modéliser un cristal semi infini.

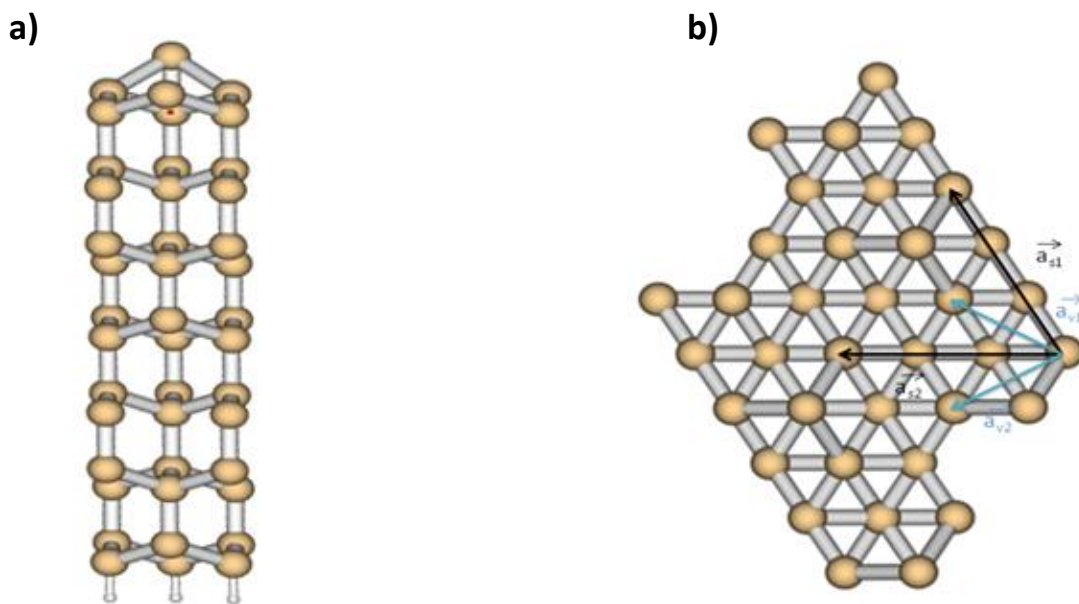


Figure 16: a) Vue de coté de la cellule unité de la surface Si(111) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, b) Vue de dessus de la cellule unité utilisée dans le calcul, avec a_{s1}, a_{s2} : vecteurs de translation de la surface reconstruite Si(111) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (en noir) a_{v1}, a_{v2} : vecteurs de translation d'une maille 1x1 (en bleu).

Après relaxation de la structure électronique, nous avons mesuré les distances entre les différents atomes de silicium. Le tableau 2 présente les distances entre deux positions différentes du Si (T_4 et S_5) et les atomes qui les entourent. Nous constatons que les distances lorsque le silicium est en

position T_4 sont plus grandes que lorsque il est en position S_5 . En position T_4 , le silicium est en surface donc il peut relaxer, alors qu'en S_5 il est entouré par quatre atomes.

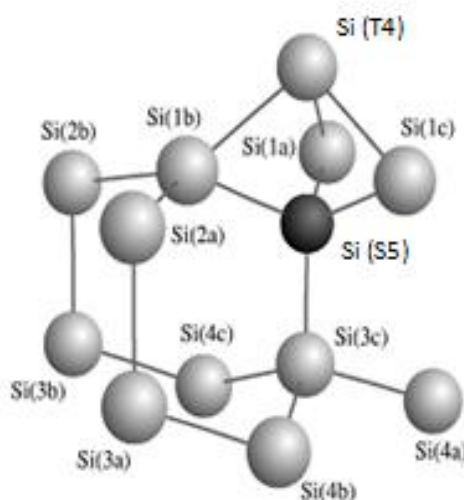


Figure 17: Position des atomes, d'après l'article (78)

Atomes	S_5 et 1a	S_5 et 1b	S_5 et 1c	T_4 et 1a	T_4 et 1b	T_4 et 1c
Distance (Å)	2.36	2.36	2.36	2.74	2.72	2.72

Tableau 2: Distance entre les atomes numérotés d'après la figure 17

b. Etude énergétique

Dans cette partie, nous étudions l'énergie de la surface $\text{Si}(111) (\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ en fonction du nombre de couches relaxées (figure 18). Nous relaxons jusqu'à 12 couches du Si.

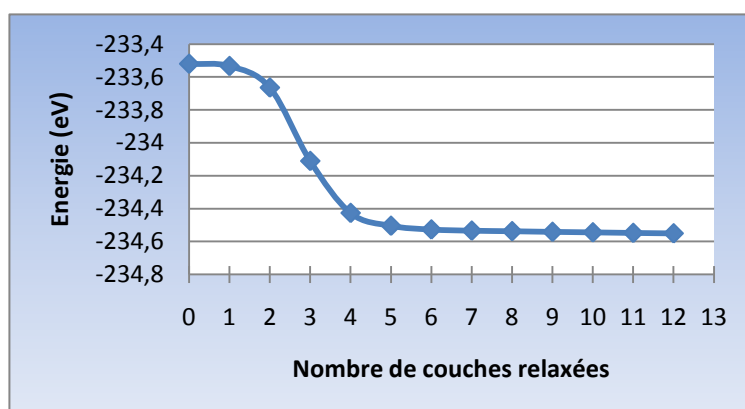


Figure 18: Energie totale de la surface $\text{Si}(111) (\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ en fonction du nombre de couches relaxées

Les énergies correspondant à $n=0$, où toutes les couches sont fixes, et à $n=1$ où on ne relaxe que l'adotome, sont proches. En fait, comme toutes les autres couches sont fixes, les degrés de relaxation

de l'adatom sont faibles, ce qui l'empêche de se déplacer et le système aura presque la même énergie pour $n=0$ et $n=1$.

En augmentant le nombre de couches relaxées en s'éloignant de la surface, on constate que l'énergie varie de pratiquement 1 eV de $n=1$ à $n=4$. A partir de $n=5$, les variations de l'énergie totale du système sont de plus en plus faibles. A partir de $n=7$, l'énergie est presque stable. On se rapproche alors des positions dans le volume. On peut donc considérer que augmenter le nombre de couche relaxées au delà de $n=7$ ne permet pas un gain énergétique significatif.

c. Etude électronique

Les densités d'état de la surface $\text{Si}(111) (\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ ont été étudiées. Ceci permet d'accéder aux propriétés électroniques.

La figure 19 montre la densité totale du système autour du gap de -0,6 à 0,6 eV respectivement (la contribution de tous les atomes de la cellule unité).

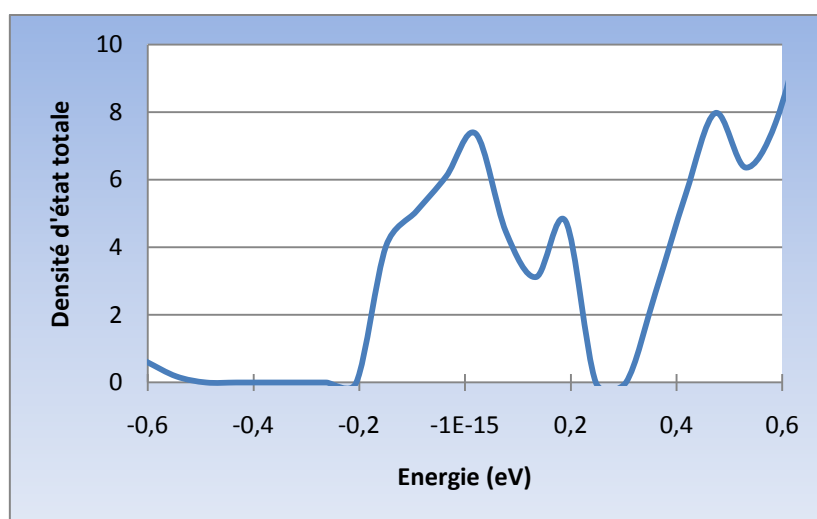


Figure 19: Densité d'état totale de la surface $\text{Si}(111) (\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ entre -0,6 et 0,6 eV ; le niveau de Fermi est situé à 0 eV

Sur la figure 19, le pic situé au niveau de Fermi correspond à la liaison pendante du silicium de surface occupée par un électron, d'après un décompte d'électrons.

2. Etude de la surface $\text{Si}(111) (\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ\text{-B}$

Nous allons maintenant présenter les résultats concernant la reconstruction de la surface de silicium $\text{Si}(111) (\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ induite par le bore notée $\text{Si}(111) (\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ\text{-B}$ (notée également $\text{Si}(111)\text{-B}$ ou SiB). Les éléments du groupe III se positionnent en surface en général en position T_4 . Cependant, les observations expérimentales ne permettaient pas d'identifier le site du bore. Deux positions étaient particulièrement envisagées : la position T_4 ou la position S_5 sous la surface. La détermination du site d'adsorption du bore (S_5 ou T_4) a donc fait l'objet de plusieurs études expérimentales réalisées au début des années 1990^(79; 80; 81; 82). Ces études ont été réalisées à l'aide de différentes

techniques expérimentales telles que la diffraction d'électrons lents (Low Energy Electron Diffraction : LEED)⁽⁸¹⁾, le microscope à effet tunnel (STM)^(83; 84; 85), la photoémission ainsi que la photoémission inverse⁽⁸²⁾. Ces travaux ont été complétés par des études ab-initio^(78; 86; 87) qui ont montré que le bore se place préférentiellement en position S_5 en dessous de l'adatome. Nous allons effectuer une étude structurale et énergétique afin de justifier la substitution de l'atome de bore en position S_5 .

Afin de comparer les résultats pouvant être obtenus à l'aide du logiciel VASP avec la littérature, nous avons effectué une étude structurale et énergétique portant sur la substitution d'un atome de silicium par un atome de bore dans différentes positions et en particulier en position T4 et S_5 .

Compte tenu de la taille importante de la cellule de calcul (figure 20) selon les deux directions x et y et afin de bien choisir la cellule de calcul, nous avons effectué plusieurs essais en fonction du nombre de couches de silicium et en fonction du nombre de points k dans la zone de Brillouin.

Nombre de points k irréductibles	6 couches	10 couches
1	-1294.18 eV	-2379.14 eV
3	-1294.30 eV	-2379.34 eV
4	-1294.31 eV	-2379.33 eV

Tableau 3: Etude énergétique (énergie totale) en fonction du nombre de couches et du nombre de points k

D'après cette étude, nous remarquons que l'énergie converge à partir de 3 point k irréductibles. Dans la suite de l'étude, nous allons étudier l'adsorption de molécules sur la surface Si(111) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-B et donc la taille de la cellule de calcul deviendra plus grande. Nous nous limiterons dans ce cas à 1 point k irréductible et à six couches pour le substrat.

a. Position du bore : Etude énergétique et électronique

La structure relaxée est présentée dans la figure suivante

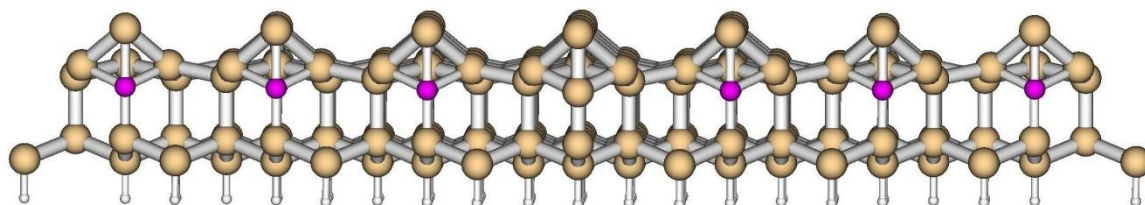


Figure 20: Vue de côté de la cellule du SiB relaxée, les atomes de bore sont en position substitutionnelle S_5

Pour connaître la position la plus stable du bore, une étude énergétique a été effectuée dans laquelle l'atome de bore occupe différentes positions (figure 17) : S_5 , 3c, 4c, 1b et T_4 . Les résultats de cette étude sont présentés dans le tableau suivant :

Position du bore	Energie totale (eV)	Energie relative (eV)
S_5	-241.94	0
3c	-241.44	0.50
4c	-241.11	0.83
1b	-240.87	1.07
T_4	-240.75	1.19

Tableau 4: Etude énergétique

Cette étude montre que la position la plus stable correspond à la position S_5 (au dessous de l'adatom), ce qui est en accord avec les résultats théoriques obtenus précédemment⁽⁷⁸⁾.

La différence d'énergie entre la position du bore en S_5 et celle en T_4 est de 1,19 eV dans notre étude. Cette valeur est proche des résultats présentés dans la littérature⁽⁷⁸⁾, $\Delta E=1,05$ eV en utilisant la méthode DFT, dans l'approximation LDA et en se basant sur le code FHI98MD⁽⁸⁸⁾.

Dans la position S_5 , les distances Si-Si sont plus petites qu'en position T_4 . Ceci favorise la substitution en S_5 d'un atome de silicium par un atome de bore plus petit.

Sur le modèle atomique, les atomes de bore sont situés en deuxième couche, toutes les $\sqrt{3}$ fois le paramètre de maille. Cette structure est tournée de 30° par rapport à la maille élémentaire 1×1 . Les adatoms de silicium sont placés en site T_4 et ont la même périodicité que le bore.

Nous avons ensuite étudié la structure électronique de la surface Si(111) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R 30° -B.

Les figures suivantes présentent les densités d'état totales du Si(111)-B, lorsque l'atome de bore se situe en position S_5 .

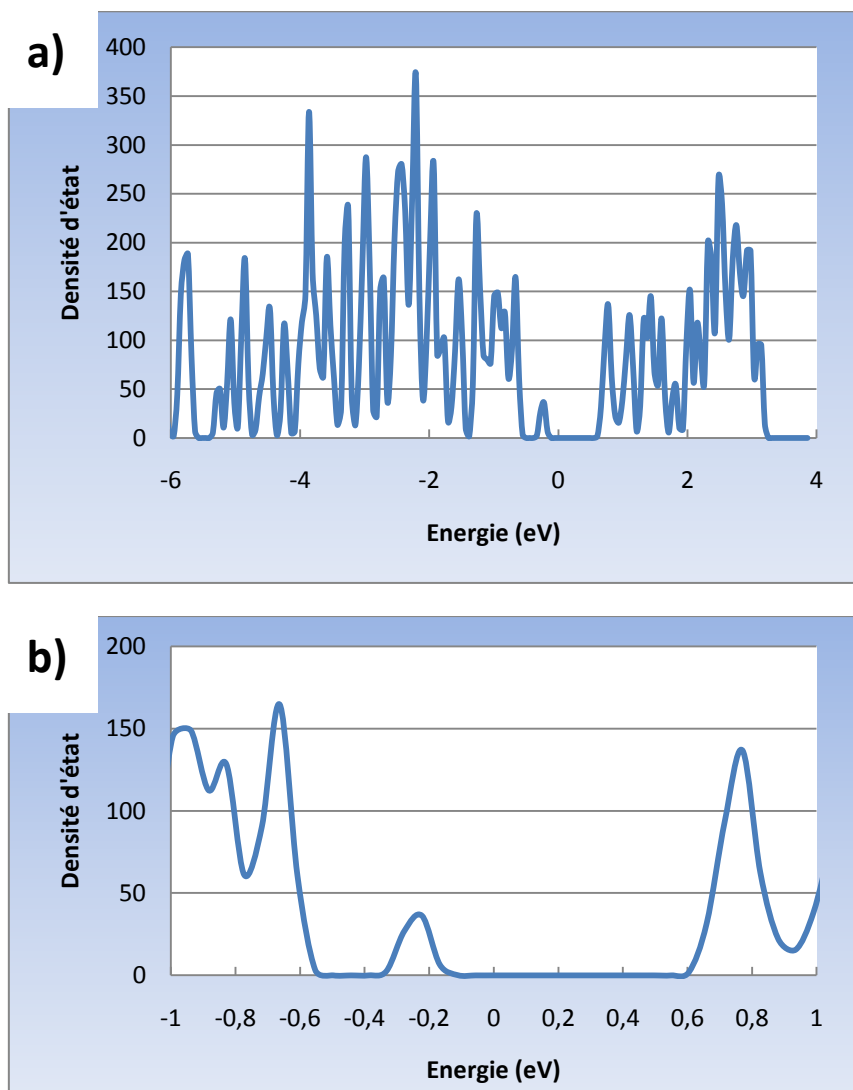


Figure 21: a) Densités d'état du SiB entre -6 et 4 eV, b) Zoom autour du niveau de Fermi entre -1 et 1 eV

Le gap mesuré sur l'agrandissement de la figure 21 est de l'ordre de 0,62 eV ce qui est inférieur au gap expérimental ($E_g=1,1$ eV)⁽⁸⁹⁾.

Les liaisons formées par l'atome de bore entraînent un dépeuplement de la liaison pendante de l'adatome grâce au transfert de charge de l'adatome de silicium vers l'atome de bore qui lui permet de former quatre liaisons covalentes avec les quatre plus proches atomes de silicium.

Ce transfert de charge qui a été confirmé expérimentalement et théoriquement est responsable de la grande stabilité de cette reconstruction. Ainsi, la reconstruction Si(111)7x7 possède 19 liaisons pendantes tandis que la reconstruction Si(111) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-B en possède une seule. Cependant, la passivation des liaisons pendantes par la présence de l'atome de bore rend la surface beaucoup moins réactive. Cette passivation semble adaptée pour permettre la réalisation d'auto-assemblages moléculaires.

La densité d'état est nulle au niveau du gap, ceci est dû au transfert du charge qui a eu lieu entre l'adatome et le bore. En effet, l'atome de bore est trivalent mais en position S_5 substitutionnelle,

l'atome de bore à quatre atomes de silicium comme plus proches voisins lui permettant de réaliser quatre liaisons. Il lui manque alors un électron qui provient par récombinaison électronique de la liaison pendante de l'adatome. En effet, sur la surface Si(111)-1x1 non-reconstruite chaque adatome de silicium forme trois liaisons avec les atomes de silicium de la deuxième couche et donc dispose d'un électron célibataire disponible.

Ce transfert de charge, qui a été confirmé expérimentalement ainsi que théoriquement est responsable de la grande stabilité de cette reconstruction.

Pour déterminer l'origine de la densité d'état autour de -0.22 eV, nous avons regardé les densités d'état de l'adatome ainsi que celles de l'atome de bore.

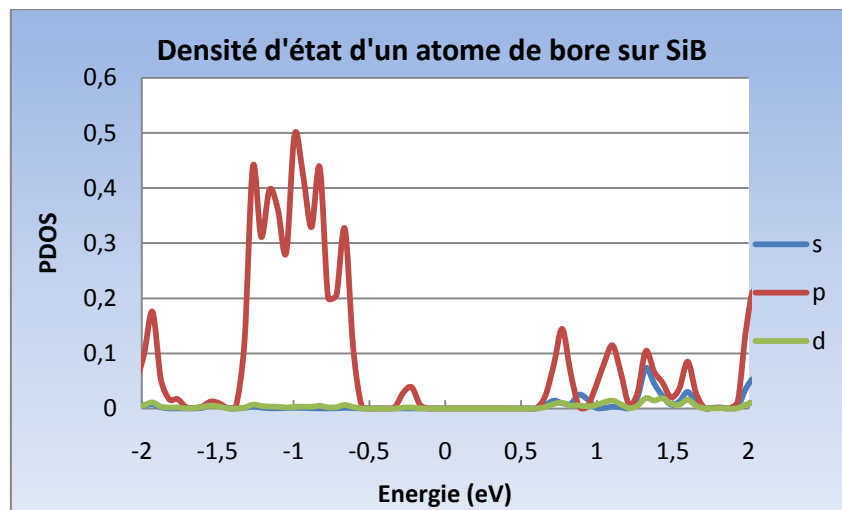


Figure 22: Densités d'état projetées (PDOS) d'un atome de bore sur SiB

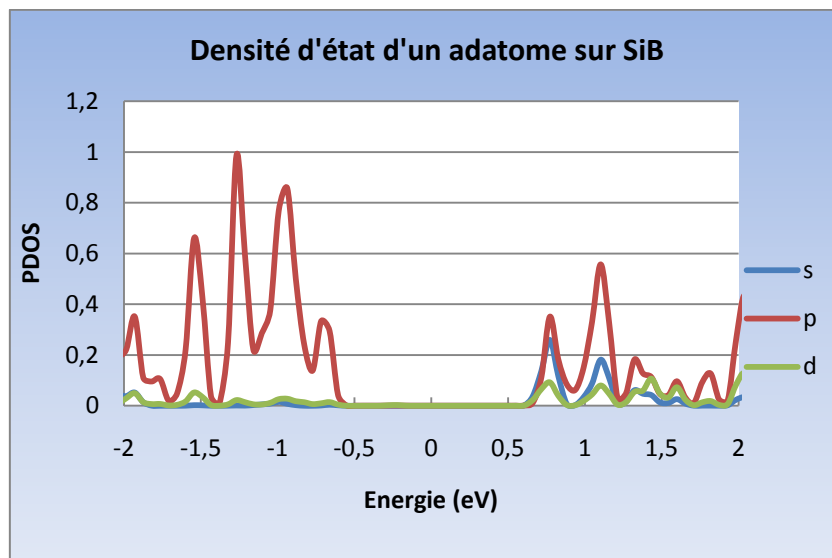


Figure 23 : Densités d'état projetées (PDOS) d'un adatome de silicium sur SiB

D'après les figures 22 et 23, nous constatons que la densité autour de -0.22 eV provient essentiellement des atomes de bore (figure 22).

b. Cas du défaut de bore

Les images STM expérimentales (Groupe Nanosciences de l'Institut FEMTO-ST de Montbéliard) montrent parfois une tâche plus brillante lors de l'observation d'une surface $\text{Si}(111) (\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ - \text{B}$. Cette tâche plus brillante correspond à un défaut de bore local dans la structure. Un défaut correspond à l'absence sur un site S_3 d'un atome de bore. Ainsi, ce site est occupé par un atome de silicium.

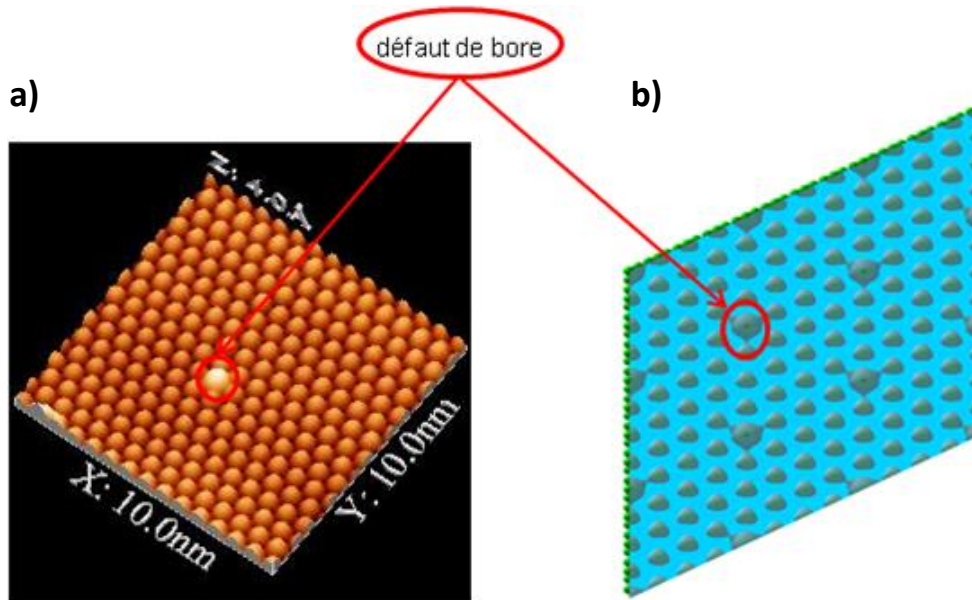


Figure 24: a) Image STM de la surface $\text{Si}(111) (\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ - \text{B}$ ($V_s = +2\text{V}$) (Femto-ST), b) Isodensité du SiB en présence d'un défaut de bore ($\rho = 0,02 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$)

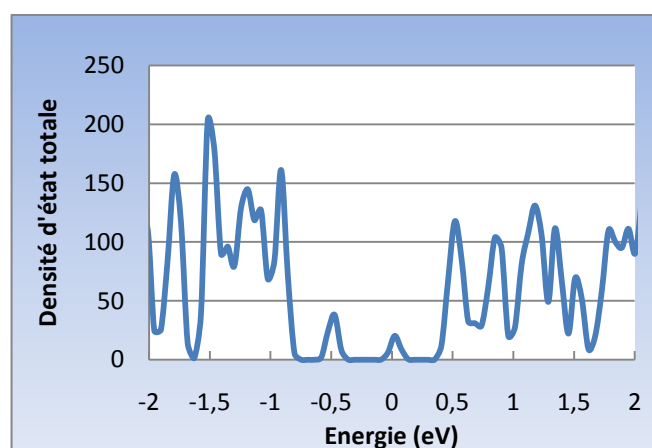


Figure 25 : Densité d'état totale du SiB en présence d'un défaut de bore

A partir de nos structures précédentes, nous avons étudié un modèle contenant une lacune de bore, correspondant à la substitution d'un atome de bore par un atome de silicium. Le calcul des densités d'état (Figure 25) permet d'expliquer l'apparition d'une tâche plus brillante sur les images STM. En

présence d'une lacune de bore, une densité d'état apparaît au niveau de Fermi. La liaison pendante au niveau de l'adatome est occupée par un électron, on se retrouve localement dans le même cas qu'une surface de Si sans bore car il n'y a pas de transfert de charge de l'adatome vers le silicium en position S_5 . La figure 26 permet de résumer le schéma de transfert de charge en présence et en l'absence d'une lacune de bore. Nous obtenons ainsi une surface dont le nombre de sites réactifs peut varier en fonction du nombre de lacunes de bore.

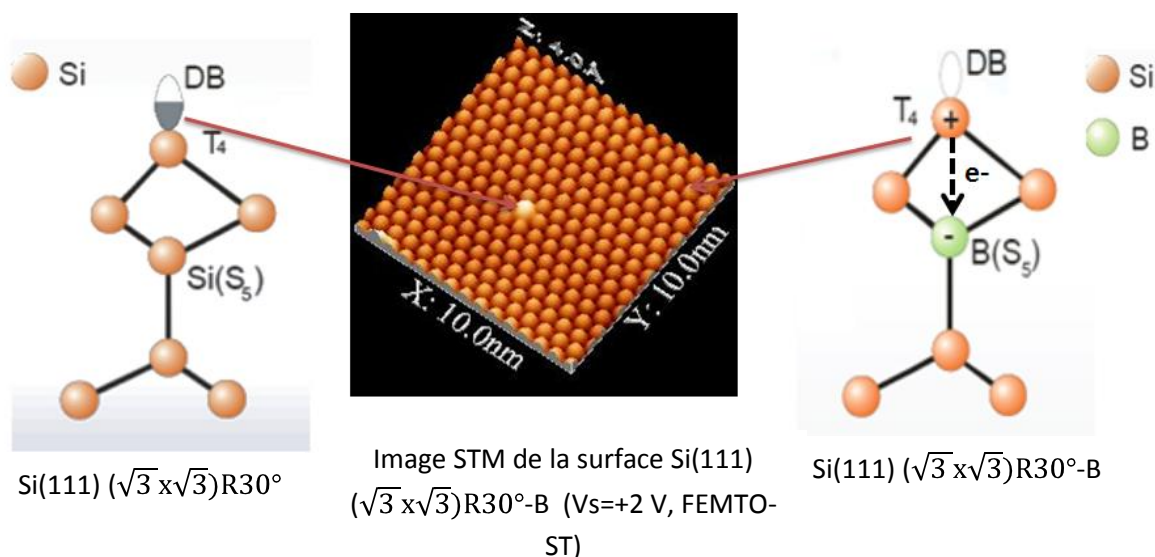


Figure 26 : Schéma récapitulatif (d'après une présentation de B. Grandidier)

3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les surfaces Si(111) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ et Si(111) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -B.

La surface Si(111) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -B est obtenue en substituant des atomes de silicium par des atomes de bore. La position S_5 en subsurface sous l'adatome de silicium est la position de substitution la plus stable énergétiquement en accord avec des calculs précédents ou avec des résultats expérimentaux

Dans le cas de la surface Si(111) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -B, la présence des atomes de bore va induire un transfert de charge de la liaison pendante vers l'atome de bore en entraînant la formation de quatre liaisons Si-B. Ce transfert permet ainsi de passiver la surface qui est moins réactive qu'une surface de Si(111) 7×7 qui présente des liaisons pendantes très réactives du fait de la présence d'électrons.

Les propriétés électroniques de cette surface semblent particulièrement intéressantes pour l'adsorption de molécules isolées et la réalisation d'un auto-assemblage moléculaire.

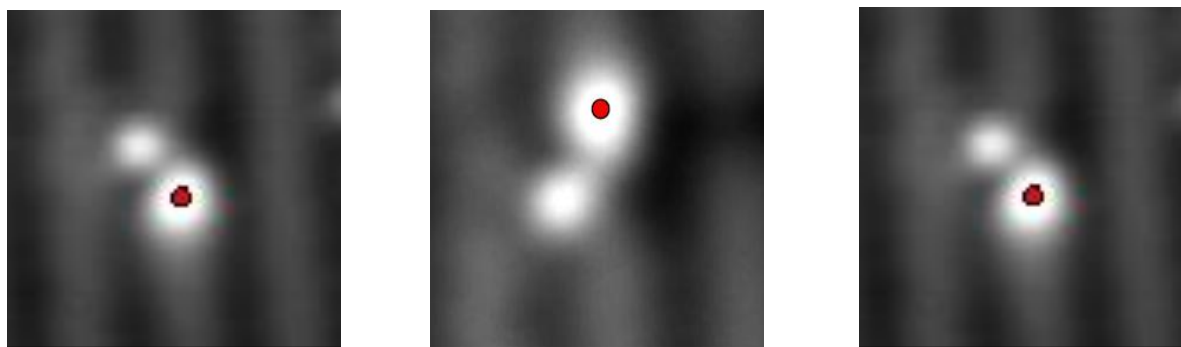
Partie 1

Molécules uniques sur surface de silicium dopée bore

Dans les années 1980, les techniques de microscopie à champ proche ont permis de visualiser des objets dans l'espace réel avec précision et d'accélérer la connaissance de l'infiniment petit. Pour le développement du microscope à effet tunnel (STM : Scanning Tunneling Microscopy) ⁽³⁾, Binnig et Rohrer ont reçu le prix Nobel de Physique en 1986. Cette invention a permis d'effectuer des mesures à l'échelle des atomes dans le cas des surfaces conductrices. Quelques années plus tard, la mise au point de la technique de microscopie à force atomique (AFM : Atomic Force Microscopy) ⁽⁴⁾, permettant d'obtenir des informations sur des surfaces non conductrices a complété l'ensemble de dispositifs expérimentaux permettant d'observer in situ, à l'échelle atomique la matière. Toutes ces techniques permettent aujourd'hui d'explorer au quotidien les espèces chimiques (les atomes, les molécules...) déposées sur tous les types de surfaces à l'échelle nanométrique.

L'étude des propriétés électroniques, via le STM, d'une seule molécule déposée sur une surface a alors été possible. Mais au-delà de la simple observation, les scientifiques ont pu contrôler le mouvement d'atomes puis de molécules sur des surfaces à l'aide de la pointe du microscope. Pour ce faire, il est nécessaire d'appliquer un pulse de tension via la pointe du STM pour pouvoir manipuler la molécule et changer sa conformation. En effet, la pointe STM est une source d'électrons permettant d'exciter électroniquement des atomes ou des molécules, favorisant la création de nanomachine moléculaire, c'est-à-dire de molécules dont le mouvement réversible est contrôlé par une source d'énergie extérieure. Un exemple de manipulation d'une molécule de biphenyle déposée sur une surface semi conductrice de Si(001) via une pointe STM, a été abordé par D. Riedel et al ⁽⁹⁰⁾. Les auteurs ont montré qu'il était possible d'induire un mouvement réversible en appliquant au dessus de la molécule un pulse de tension à -2.8 V (figure 27a). La molécule peut, sur la surface, présenter deux conformations symétriques et stables. Le passage d'une conformation à l'autre est contrôlé par l'excitation en tension via une pointe STM. Ce travail a été complété par une étude structurale et électronique effectuée dans le cadre de calculs DFT.

a)



b)

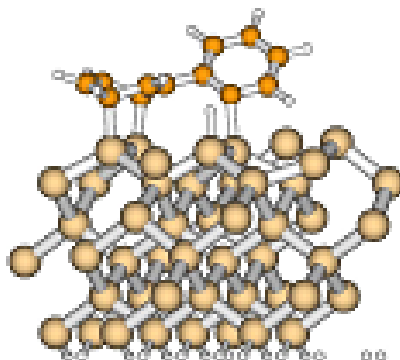


Figure 27 a) Images STM avant et après le mouvement induit par un pulse de tension via une pointe STM localisée au dessus de la molécule de biphenyle; b) Modèle atomique calculé dans le cas de l'adsorption d'une molécule de biphenyle sur une surface de Si(001)

L'adsorption de molécules organiques sur les surfaces de silicium telles que Si(001) 2x1 et Si(111) 7x7^(91; 92) a été très largement étudiée. Malheureusement, en raison de la forte réactivité des liaisons pendantes présentes ces surfaces, la molécule réagit avec ces derniers pour former des liaisons covalentes. Ainsi, la molécule (par exemple la molécule de biphenyle (figure 27b) est en forte interaction avec la surface et perd ses propriétés électroniques individuelles.

Il apparait donc indispensable, afin de pouvoir utiliser les propriétés intrinsèques de la molécule déposée sur la surface, de découpler électroniquement la molécule du substrat. En effet, un tel découplage électronique permet une utilisation directe des propriétés originales des molécules considérées. Il peut se faire en modifiant les propriétés de la surface : en déposant un isolant sur la surface de silicium (isolation électrique)⁽⁹³⁾, en passivant des liaisons pendantes via une hydrogénation⁽⁹⁴⁾ ou en dopant le silicium avec des atomes de bore^(79; 85). C'est ce dernier procédé que nous avons étudié dans le cadre de cette thèse.

Nous savons qu'il est possible de manipuler une molécule via une pointe STM et nous avons souligné l'importance du découplage électronique afin de conserver les propriétés intrinsèques d'une molécule. D'autre part, nous ne devons pas oublier la relation qui existe entre la conformation d'une molécule et sa fonctionnalité : c'est une clé importante pour le développement de nano structures fonctionnalisées à base de molécules. A titre d'exemple, nous pouvons citer les molécules de type métalloporphyrines qui sont à la base d'applications intéressantes telles que des capteurs de gaz, des catalyseurs moléculaires⁽⁹⁵⁾, des commutateurs moléculaires^(9; 96), des cellules solaires⁽⁹⁷⁾, de la spintronic moléculaire^(98; 96). Le changement de conformation est déclenché par les interactions de faible énergie entre la molécule de porphyrine et son environnement suite à son adsorption sur des surfaces solides^(99; 17). Ainsi, l'adsorption de cette molécule sur différents substrats a été beaucoup étudiée dans la littérature, par exemple sur l'or Au(111)^(100; 101; 102), sur le cuivre Cu(111)^(103; 104; 105), sur l'antimoniure d'indium InSb(100)⁽¹⁰⁶⁾, sur le silicium hydrogéné Si(100)-H⁽¹⁰⁷⁾, sur l'argent Ag(111)^(108; 109; 110).

D'autres grandes familles de molécules présentant un intérêt dans le développement des nanomachines moléculaires comportant des éléments actifs à l'échelle moléculaire pour pouvoir déclencher et contrôler leurs fonctionnalités. Nous pouvons ainsi citer les molécules photosensibles, qui sont des candidates très intéressantes parce qu'elles sont capables de commuter via un stimulus ou une excitation de lumière de manière réversible entre deux états différents. Parmi toutes ces

molécules, une famille est plus particulièrement étudiée : les dérivés azobenzènes. Elles peuvent en effet changer de conformation grâce à leur capacité photo induite, soit en solution (111), soit sur une surface ^(112; 113). Malheureusement, l'interaction entre ces molécules et une surface est susceptible de modifier les propriétés d'isomérisation, par exemple par la formation d'une liaison chimique, ou en raison de l'encombrement stérique. Dans le cas de l'adsorption de la molécule d'azobenzène sur la surface d'Au(111), aucune isomérisation n'a été constatée du fait de la trop courte durée de vie de l'état photo excité sur la surface métallique ⁽¹¹⁴⁾. Pour contourner cette difficulté, les auteurs de l'étude ont fonctionnalisé les molécules d'azobenzène par des groupements chimiques de type tert-butyle dont le rôle était d'éloigner la partie active des molécules de la surface tout en conservant le plan moléculaire parallèle à celle-ci. Bien que l'exposition à la lumière induise une isomérisation de la molécule d'azobenzène sur la surface Au(111), cette isomérisation n'est pas liée à la photo isomérisation directe de la molécule. Elle provient au contraire d'une isomérisation induite par un transfert d'électrons de la molécule vers le trou créé dans la bande d du métal suite à l'adsorption de lumière par ce dernier. Pour éliminer le rôle joué par la surface, une autre stratégie permettant d'obtenir le découplage de la partie active d'une molécule d'azobenzène avec une surface a été exploitée : elle utilise des molécules physisorbées sur une surface de cuivre Cu(111) ⁽¹¹⁵⁾. Ainsi, des molécules en interaction plus faible avec la surface ont pu commuter d'un isomère à l'autre par exposition à la lumière UV.

Parallèlement aux études d'adsorption de molécules menées sur les surfaces métalliques, des études similaires ont été effectuées sur les surfaces semi conductrices. Ainsi, la majorité des surfaces semi conductrices possèdent des caractéristiques (i.e. des liaisons pendantes réactives) permettant la fixation des molécules organiques à travers différentes réactions chimiques. Nous avons choisi une surface passivée de silicium dopé bore notée Si(111)-B pour étudier l'adsorption de certaines molécules organiques uniques sur cette surface. Nous allons étudier trois molécules différentes : la pyridile-azobenzène, une molécule de la famille des porphyrines puis des molécules de la famille des phtalocyanines.

Chapitre 3

Etude de l'adsorption d'une molécule de pyridile- azobenzène sur Si(1 1 1)-B

Sommaire

I.	Introduction.....	55
II.	Dérivées azobenzène sur surfaces métalliques	56
III.	Simulations numériques.....	64
1.	Molécule en phase gaz	64
2.	Etude structurale et énergétique	64
a.	Pyridine sur Si(111)-B	64
b.	Pyridile-azobenzène sur SiB(111)-B.....	66
3.	Etude électronique	71
IV.	Conclusion	78

I. Introduction

Dans le domaine de l'électronique moléculaire, la possibilité des dérivées azobenzènes de passer d'une conformation cis à une conformation trans et inversement, permet de réaliser des opérations élémentaires à deux états de circuits logiques. Par la réalisation de tels circuits moléculaires, nous pouvons espérer accéder au stade ultime de la miniaturisation des circuits électroniques. De telles applications, suscitent, actuellement un effort de recherche considérable.

Parmi les dérivées azobenzènes, la molécule de pyridile-azobenzène (figure 28) a été rarement étudiée. Elle est composée d'une molécule d'azobenzène (figure 29a) et d'une molécule de pyridine (figure 29b) reliées par une liaison simple C-C. Ces deux dernières molécules simples ont, par contre, été largement étudiées sur différents substrats^(116; 117; 118).

La configuration trans correspond au cas où les deux phényles se situent de part et d'autre de la double liaison C-C, tandis que pour la configuration cis, les deux phényles sont du même côté.

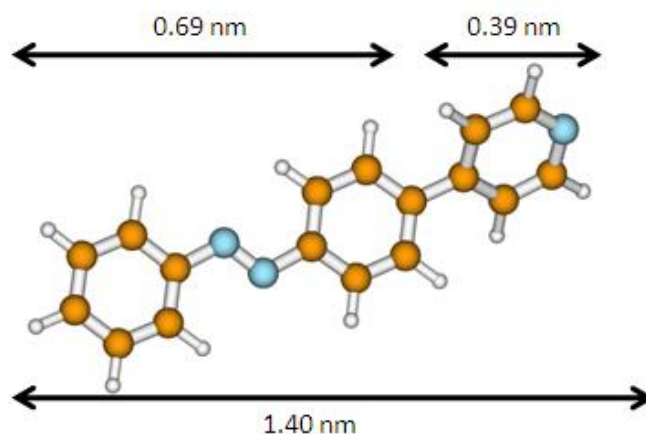


Figure 28: Molécule de pyridile-azobenzène

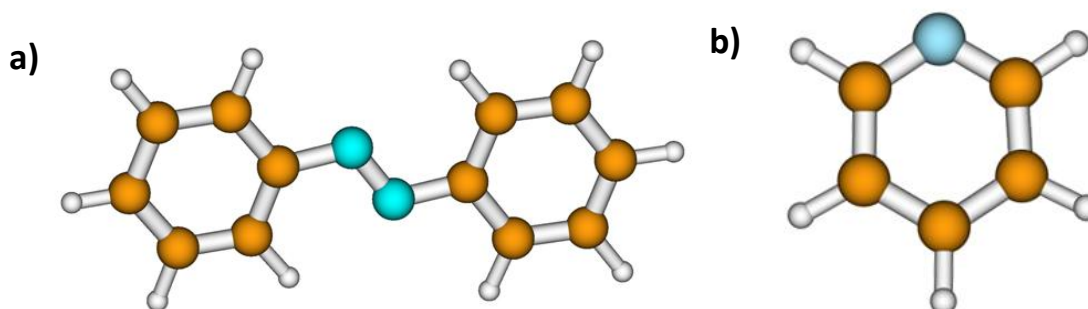


Figure 29: a) Molécule d'azobenzène ; b) Molécule de pyridine ; les cercles bleus, oranges et blancs correspondent aux atomes d'azote, de carbone et d'hydrogène respectivement

L'azobenzène est une molécule organique, composée de deux cycles benzéniques reliés par une double liaison N=N. Elle a été observée pour la première fois par Noble⁽¹¹⁹⁾ en 1856 sous la forme de lamelles cristallines rouges-orangées. En 1937, Hartley⁽¹²⁰⁾ a observé le phénomène d'isomérisation photochimique et mis en évidence l'existence de deux diastéroisomères notés "cis" et "trans" et a

montré que cette isomérisation était réversible. Cependant, dans la majorité des cas, la forme "trans" est thermodynamiquement la plus stable. Cette molécule a été largement étudiée dans la littérature en phase gaz ^(121; 122; 123; 124), sur des surfaces métalliques ^(112; 125; 126; 127) ainsi que sur des surfaces semi conductrices ^(113; 128; 129). Ainsi, des molécules d'azobenzène et plus généralement les dérivées azobenzènes peuvent former des réseaux sur des surfaces en s'organisant dans des structures unidimensionnelles ^(130; 131) ou bidimensionnelles ^(114; 132; 133). La formation de ces réseaux dépend d'un équilibre entre les interactions intermoléculaires et les interactions molécule-substrat.

II. Dérivées azobenzène sur surfaces métalliques

Dans ce paragraphe, nous allons présenter différents travaux concernant la molécule d'azobenzène et ces dérivées déposées sur des surfaces métalliques.

S. Karpe et al ⁽¹³⁴⁾ ont montré que l'irradiation à l'aide de la lumière de longueur d'onde $\lambda=360$ nm et $\lambda=480$ nm d'une molécule d'oligophénylènes, comportant un groupe azobenzène, sur une surface d'or provoque un mouvement moléculaire : une photoisomérisation trans/cis de l'azobenzène (figure 30). Ceci engendre un repliement de la molécule.

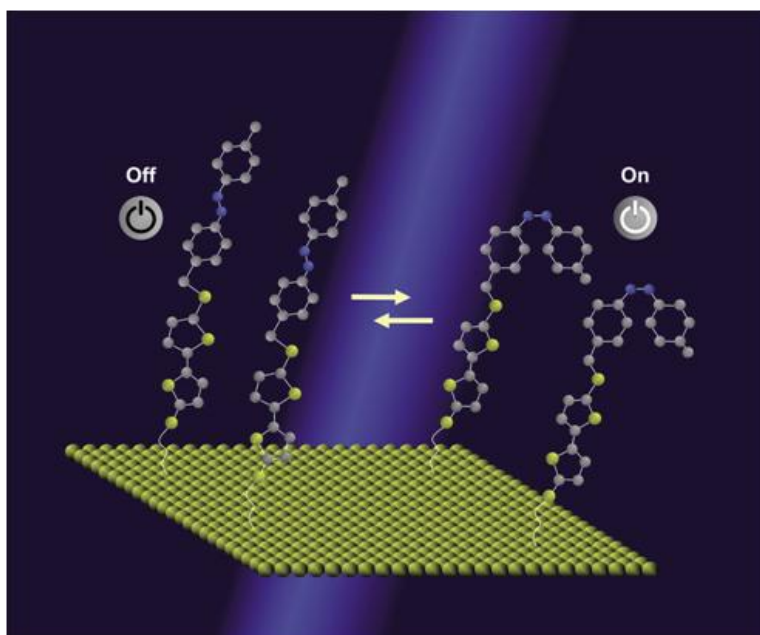


Figure 30: Isomérisation d'une molécule d'oligophénylènes déposée sur une surface d'or d'une conformation trans / cis et inversement d'après l'article de S. Karpe et al (134)

Différentes techniques de manipulation ont été appliquées sur une molécule d'azobenzène ⁽¹¹⁶⁾ déposée sur une surface de cuivre Cu(111) à basse température (34 K). En utilisant une pointe STM, les auteurs ont montré la possibilité de changer réversiblement la conformation de la molécule d'azobenzène entre deux configurations stables (figure 31a). Ce mouvement consiste en une rotation d'une molécule de 60° par rapport à son état initial. Ils ont également mis en évidence, la possibilité de manipuler la molécule latéralement sur la surface par un mécanisme de glissement, la modification de longueur de chaînes unidimensionnelles d'azobenzène. La figure 31b montre une

molécule unique d'azobenzène, liée à la pointe STM, et glissant sur la surface pour rejoindre une chaîne formée de quatre molécules. Enfin, cette étude a montré que la manipulation d'une molécule d'azobenzène via un pulse de tension, permet la création d'un assemblage moléculaire stable de quelques molécules (figure 31c).

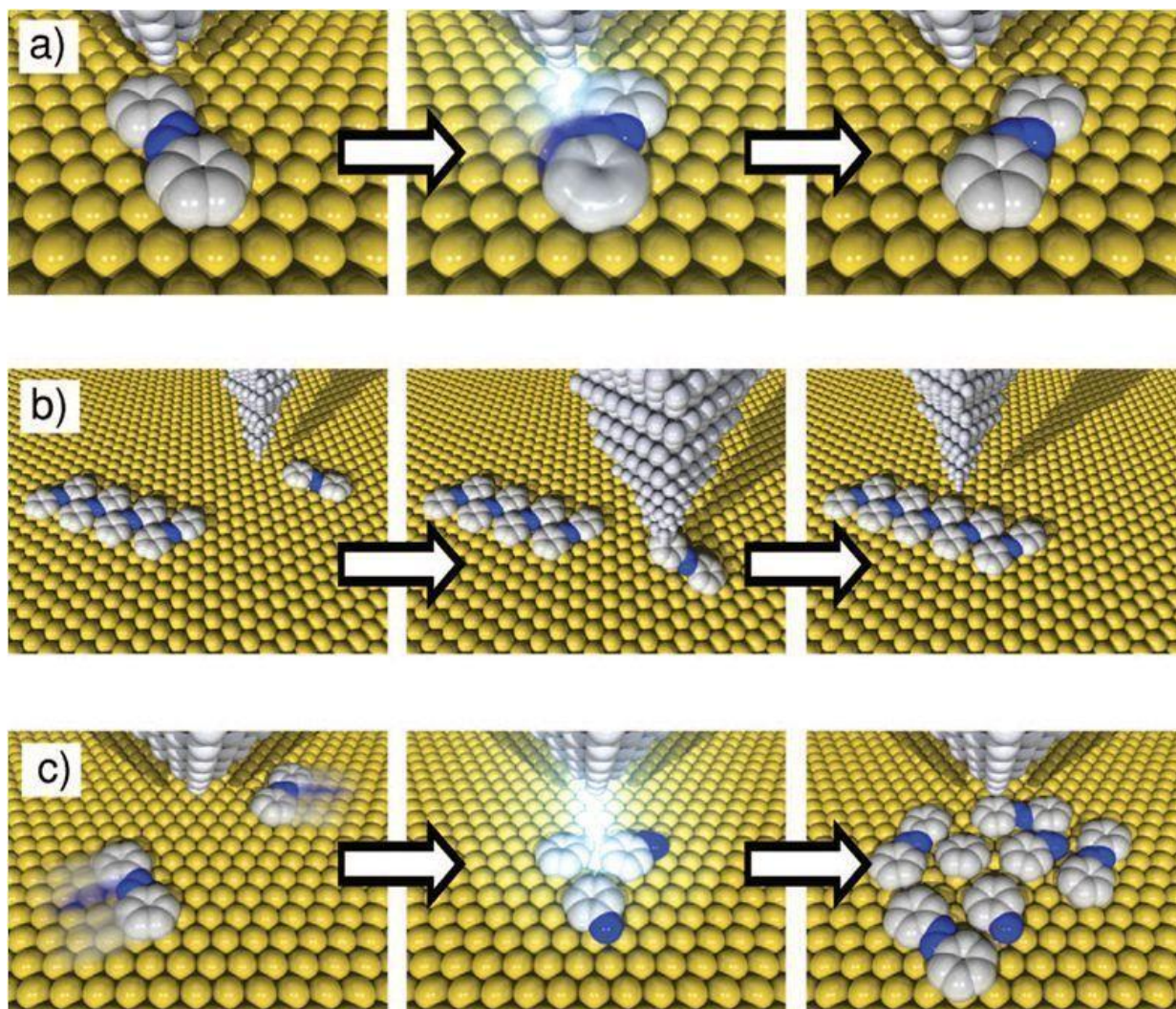


Figure 31: a) Commutation d'une molécule d'azobenzène sur Cu(111) ; b) Translation latérale d'une molécule d'azobenzène ; c) création d'un assemblage d'azobenzène d'après l'article de M. J. Comstock (116)

Des études similaires réalisées sur surface d'or Au(111) ont également permis de mettre en évidence, par microscopie à effet tunnel (STM) à basse température, des chaînes moléculaires unidimensionnelles d'azobenzène ⁽¹¹⁷⁾. Ces chaînes sont constituées de quatre molécules d'azobenzène (figure 32i) déposées l'une à côté de l'autre parallèlement à la surface (figure 32a, e). La croissance est cependant limitée à cause de la reconstruction cubique face centrée du substrat. Afin d'obtenir des structures moins denses par rapport au tétramères compact d'azobenzène, deux molécules ont été synthétisées : la 4-phénylazopyridine (figure 32j, k) et la 4-4-azopyridine (figure 32l). Ainsi, à faible taux de couverture, la molécule 4-phénylazopyridine forme une structure linéaire composée de dimères sur la surface (figure 32b, f) et stabilisées par des liaisons hydrogènes. En augmentant le taux de couverture, les molécules s'assemblent pour former des trimères

triangulaires (figure 32c, g) stabilisées également par des liaisons hydrogènes. La 4-4-azopyridine présente un atome d'azote supplémentaire, ce qui favorise la formation d'une deuxième structure trimère (figure 32d, h) à partir de la création de quatre liaisons hydrogènes entre les pyridines des molécules adjacentes. Ainsi, le faible taux de couverture de ces molécules leur permet de diffuser librement et de former des structures stables sur la surface d'Au(111). Cette structure est plus stable que les trimères de 4-phénylazopyridine qui ne contiennent que trois liaisons hydrogène. En résumé, les dérivés azobenzènes déposés sur métaux s'adsorbent parallèlement à la surface via des liaisons hydrogènes relativement faibles contrairement aux longues chaînes qui sont liées entre elles par des liaisons hydrogène plus fortes.

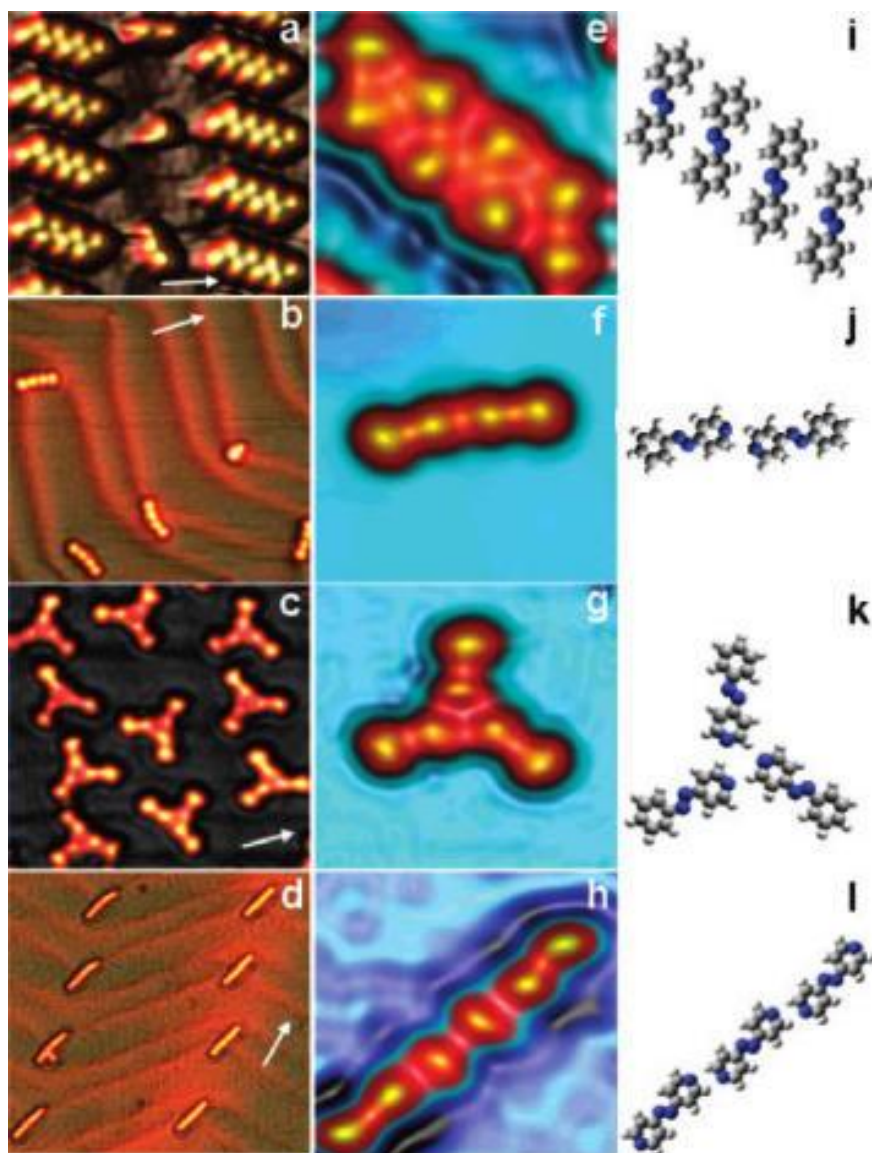


Figure 32: Images STM montrant différentes structures obtenues par des dérivés azobenzènes sur Au(111), a,e) Tétramères d'azobenzène ; i) Molécules d'azobenzène ; b,f) Dimères de 4-phénylazopyridine ; j) Molécules de 4-phénylazopyridine ; c,g) Trimères de 4-phénylazopyridine ; k) Molécules de 4-phénylazopyridine ; d,h) Trimères de 4-4-azopyridine, l) Molécule de 4-4-azopyridine. $I=0,06$ nA, $V=-0,8$ V pour la 4-phénylazopyridine et $V=1.0$ V pour les autres molécules d'après l'article de Y. Wang et al (117)

M. Alemani et al ⁽¹³²⁾ ont manipulé la molécule 3,3', 5,5'-tétra-ter-butyleazobenzène noté méta-TBA (figure 33) sur différentes surfaces métalliques (Au(111), Cu(111) et Au(100)) via une pointe STM, puis effectué une étude semi empirique utilisant la méthode ESQC (Elastic Scattering Quantum Chemistry). Après l'adsorption du méta-TBA sur Au(111), les molécules semblent être mobiles et occupent les bords de marche en formant des îlots (figure 34a). Cependant, elles peuvent également être isolées sur des terrasses avec une orientation arbitraire (figure 34b). En augmentant le nombre de molécules, elles s'orientent de la même façon (figure 34c) et les interactions intermoléculaires deviennent plus fortes, ce qui permet la formation d'un réseau ordonné. Les molécules individuelles apparaissent sous forme de quatre lobes (figure 34d, e) qui correspondent aux groupements tert-butyles de la forme trans de la molécule. Il est également possible d'observer un mécanisme d'isomérisation contrôlé par la pointe STM. Ainsi, il est possible d'obtenir une conformation cis du méta-TBA qui apparaît sous forme d'une tache centrale très intense et de trois lobes latéraux triangulaires (figure 34f, g). Les images STM révèlent que la conformation cis est nettement différente du trans du fait que la molécule adopte une conformation tridimensionnelle. Ce qui est en accord avec les images STM calculées par le code ESQC. Cependant, le dépôt du méta-TBA sur la surface du Cu(111) (figure 35a) montre le même comportement que sur Au(111) mais différent à grande échelle. L'autoassemblage obtenu est désordonné du fait des fortes interactions entre la molécule et le substrat. Une structure ordonnée n'est jamais observée même après un recuit de l'échantillon. En appliquant un pulse de tension sur la molécule, aucun mouvement ou rotation de la molécule n'a été observé. Sur Au(100), les molécules de méta-TBA forment un réseau ordonné semblable à celui formé sur Cu(111) (figure 35b) mais moins dense et plus petit en taille. Ceci s'explique, d'après les auteurs, par la forte corrugation de la surface. Suite à l'application d'un pulse de tension, aucun mouvement n'a été induit. Cette étude a montré que les interactions entre la molécule et le substrat et la nature de la surface jouent un rôle primordial dans la possibilité de commutation de la molécule ainsi que dans la formation de l'autoassemblage.

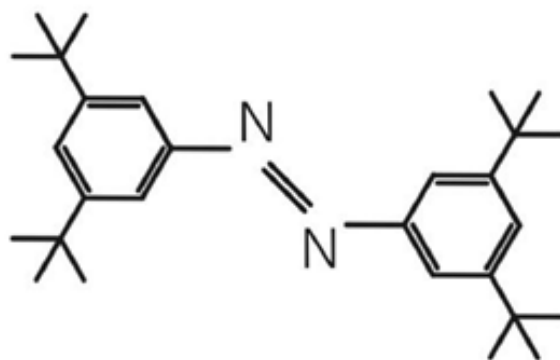


Figure 33: Molécule de 3,3', 5,5'-tétra-ter-butyleazobenzène

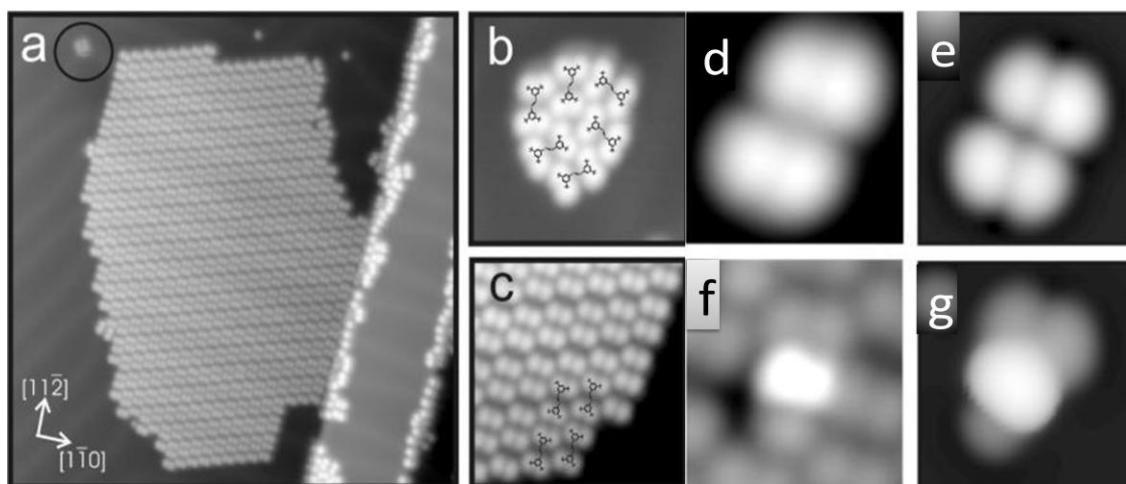


Figure 34: a) Image STM des molécules du méta-TBA déposées sur Au(111), b) Image STM montrant six orientations différentes du méta-TBA, c) Image STM montrant une orientation ordonnée des molécules, d) Image STM de la conformation trans du méta-TBA, e) Image calculée de la conformation trans du méta-TBA, f) Image STM de la conformation cis du méta-TBA, g) image calculée de la conformation cis du méta-TBA, $U=1$ V, $I=0.1$ nA et $T=5$ K pour les images STM d'après l'article de M. Alemani et al (132)

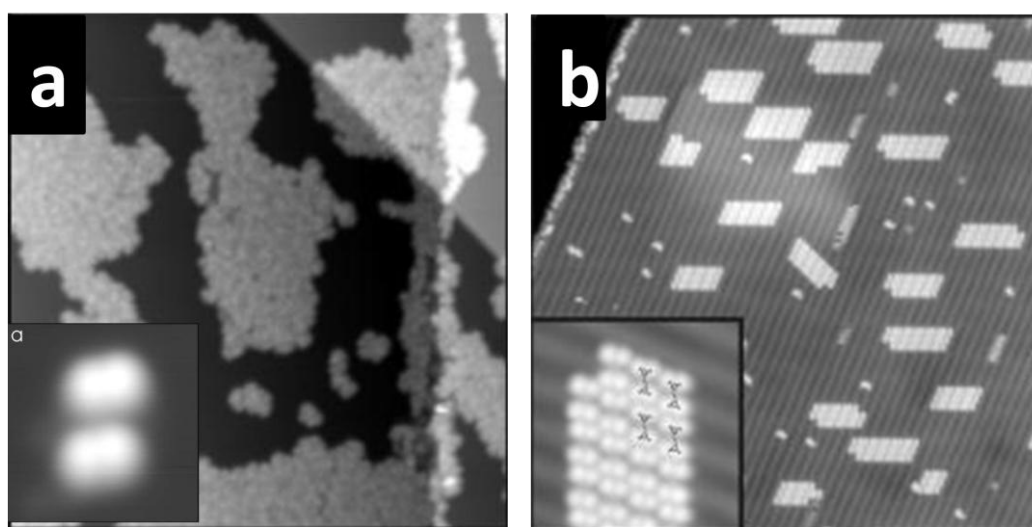


Figure 35: a) Image STM des molécules du méta-TBA déposées sur Cu(111) avec un zoom sur une molécule isolée, $U=0.5$ V, $I=0.1$ nA et $T=7$ K ; b) Image STM des molécules du méta-TBA déposées sur Au(100) avec un zoom sur un ilot des molécules, $U=1$ V, $I=0.1$ nA et $T=5$ K d'après l'article de M. Alemani et al (132)

Passons maintenant, à l'étude de quelques assemblages bidimensionnels formés par différents dérivées d'azobenzènes sur Au(111). J. Cho et al ⁽¹³⁵⁾ ont étudié l'adsorption de deux dérivées azobenzène sur une surface d'or : la 2,2', 5,5'-tétra-tert-butyle-azobenzène noté TTB-AB (figure 36a) et la 4,4'-dicyano-tert-butyle-azobenzène noté cyano TTB-AB (figure 36b). L'adsorption de la TTB-AB sur Au(111) conduit à l'obtention d'un réseau compact qui forme un autoassemblage à deux dimensions. Les molécules individuelles présentent quatre lobes lumineux sous forme d'un losange qui correspondent aux bras de la molécule. Cependant, l'adsorption de la cyano TTB-AB sur le substrat de Au(111) aboutit à la formation d'un autoassemblage à deux dimensions (figure 36d) mais

avec un réseau anisotrope où les rangées des molécules apparaissent plus éloignées les unes aux autres comparés aux molécules de TTB-AB (figure 36c). Les molécules individuelles présentent quatre lobes lumineux formant un parallélogramme (figure 36e, f). L'organisation de l'autoassemblage, dans les deux cas, est contrôlée par les interactions molécule-molécule et molécule-surface mais avec des interactions molécule-molécule prédominantes. Dans le cas du TTB-AB, des interactions de type Van der Waals apparaissent entre les bras de la molécule. Alors que dans le cas du cyano TTB-AB, le comportement est différent du fait de la participation des groupes CN aux liaisons hydrogènes entre les molécules adjacentes.

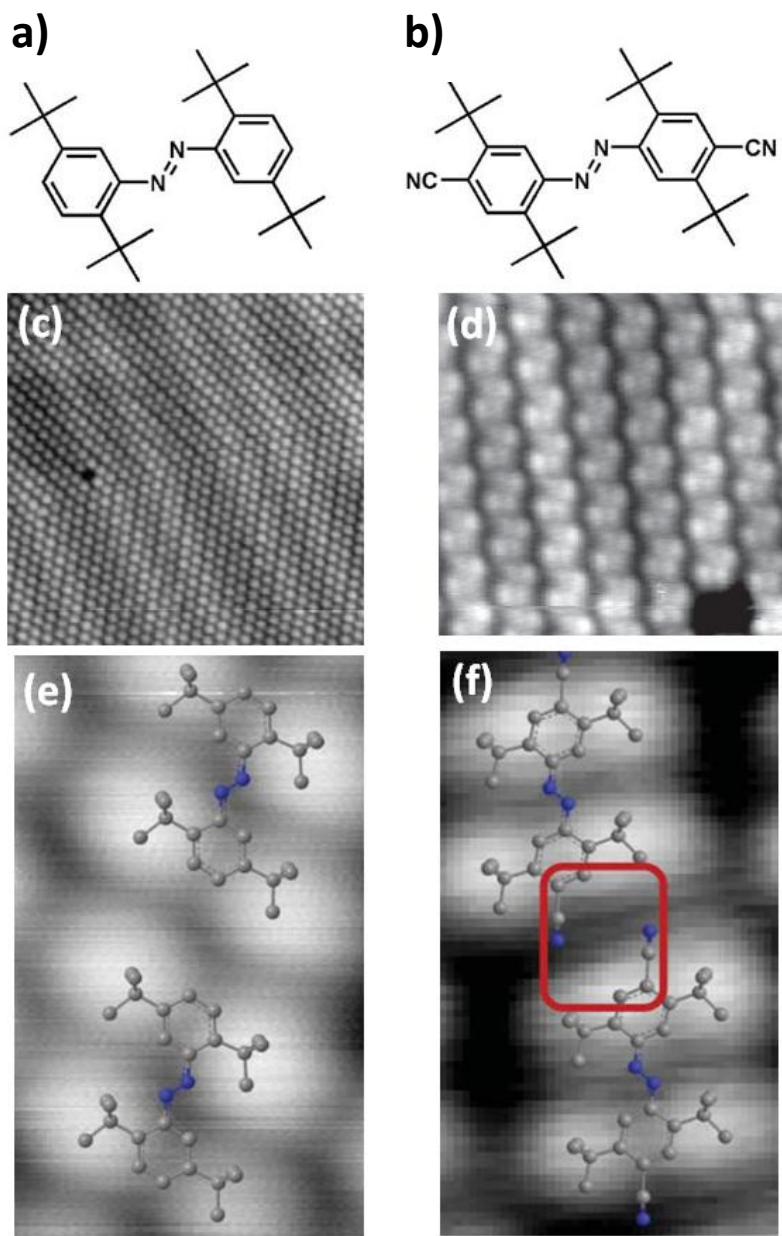


Figure 36 : a) Molécule de TTB-AB ; b) molécule du cyano TTB-AB ; c) Image STM montrant des molécules de TTB-AB déposées sur Au(111); d) Image STM montrant des molécules du cyano TTB-AB déposées sur Cu(111) ; e) Superposition de la structure de TTB-AB et l'image STM et f) Superposition de la structure du cyano TTB-AB et l'image STM (le carré rouge montre la localisation des liaisons hydrogènes entre les molécules adjacentes) ; $I=25$ pA et $V_s=-1$ V pour toutes les images STM d'après l'article de J. Cho et al (135)

❖ Pyridine sur surfaces métalliques

Après avoir cité quelques exemples de travaux portant sur les dérivées azobenzènes sur des surfaces métalliques, nous allons maintenant nous intéresser aux travaux portant sur la pyridine.

La pyridine est un composé hétérocyclique qui se rapproche de la structure du benzène où un groupement C-H est remplacé par un atome d'azote. La présence d'un atome d'azote modifie la distribution des électrons dans le cycle et entraîne la présence d'un doublet non liant sur l'azote.

La pyridine est largement utilisée comme solvant de produits organiques. De plus, elle sert à la fabrication de produits pharmaceutiques, à l'industrie du caoutchouc et des matières colorantes et à la préparation d'herbicides et d'insecticides.

N. Atodireseï et al ⁽¹¹⁸⁾ ont étudié l'adsorption de la molécule de pyridine sur deux surfaces différentes Cu(110) et Ag(110) dans le cadre de la DFT. Les auteurs ont montré que la molécule peut s'adsorber selon deux mécanismes différents : soit par l'intermédiaire de l'azote qui porte un doublet non liant lorsque la molécule est perpendiculaire à la surface, soit par des interactions π - π lorsqu'elle est parallèle à la surface. Les calculs ont montré que la molécule présente une conformation perpendiculaire aux surfaces de Cu(110) et Ag(110) (figure 37a) qui est plus stable selon la direction cristallographique [001]. Cependant, dans le cas où la pyridine est parallèle à la surface, son adsorption dépend de la position de l'azote par rapport aux surfaces considérées (figure 37b). Plus précisément, lorsque l'atome d'azote est placé au dessus d'un atome de Cu (ou d'Ag), la molécule adopte une conformation perpendiculaire sur les deux surfaces (figure 37c). Cette position d'équilibre, d'après les auteurs, est due à l'optimisation des interactions entre la molécule et le substrat. Par contre, dans cette étude, lorsque l'atome d'azote est placé entre les rangées d'adatomes (figure 37d), la molécule demeure parallèle aux surfaces et la position la plus stable se situe entre deux rangées adjacentes d'adatomes. Pour obtenir ces différents résultats, une approche semi empirique a été introduite dans les calculs afin de prendre en compte les interactions de type Van der Waals. Les résultats obtenus montrent le rôle fondamental joué par ces effets dispersifs sur les études structurale et énergétique de l'adsorption de la pyridine.

En conclusion, dans le cas où la molécule est adsorbée perpendiculairement à la surface, les corrections dispersives donnent pratiquement la même structure alors que l'énergie d'adsorption est abaissée d'une valeur de 0.2 eV sur les deux surfaces. Au contraire, dans le cas où la pyridine est adsorbée parallèlement aux surfaces (figure 37e), les forces de Van der Waals ont un impact important sur la conformation de la molécule ainsi que sur les énergies d'adsorption correspondantes (figure 37f). Grâce à l'introduction du terme semi-empirique de Van der Waals, les auteurs notent que l'adsorption de la pyridine passe d'un état physisorbé à un état chimisorbé.

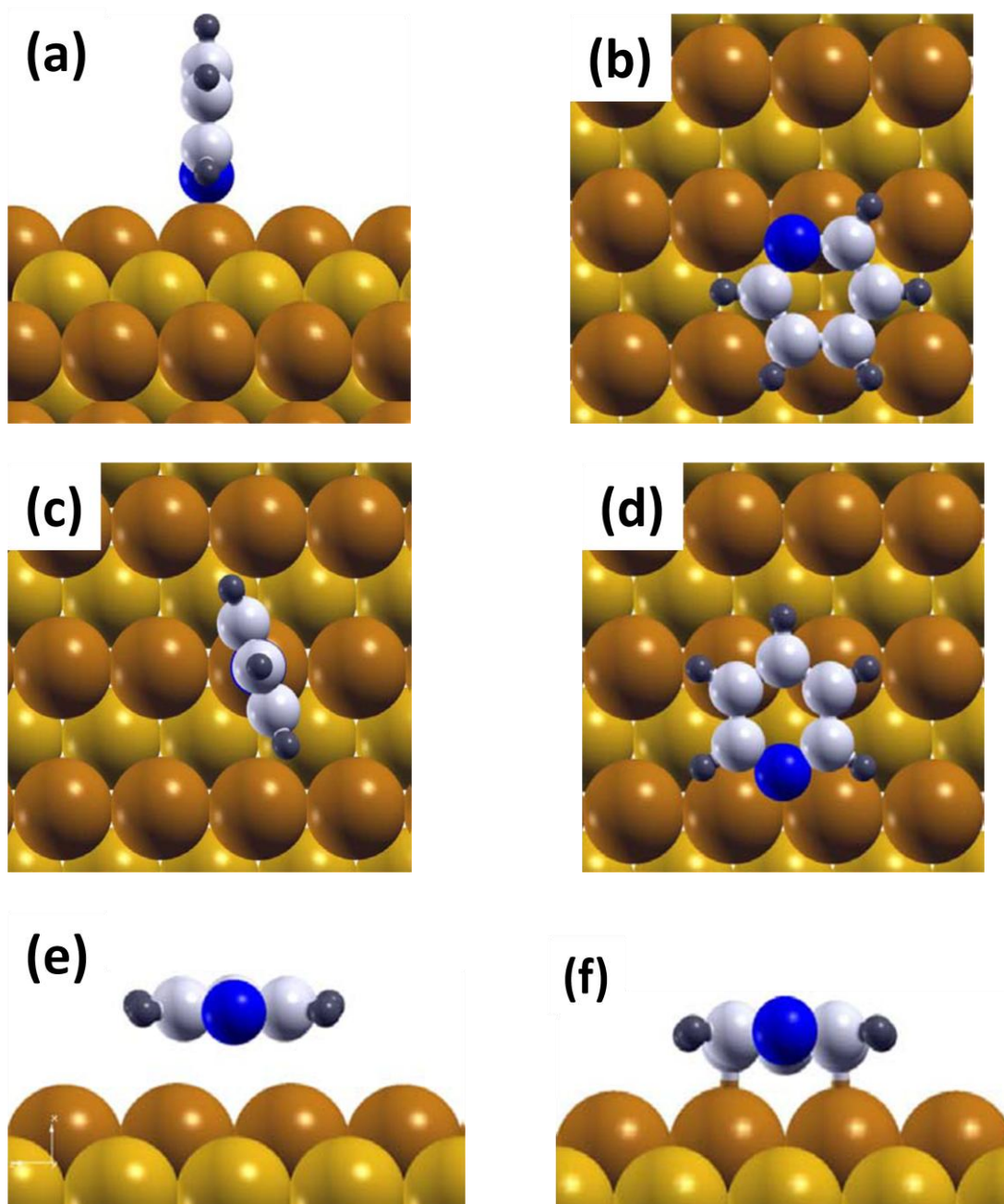


Figure 37 : a) Adsorption de la pyridine sur Au(110) (ou Ag(110)) selon la direction [001] ; b) Modèle d'adsorption de la molécule où l'azote est placé au dessus d'un adatome ; c) Adsorption de la molécule perpendiculairement à la surface ; d) Adsorption de la molécule de pyridine dans laquelle l'azote est placé entre deux rangées adjacentes d'adatome ; e) Adsorption de la molécule parallèlement à la surface ; f) Adsorption de la molécule parallèlement à la surface en présence des forces de Van der Waals d'après l'article de N. Atodireseï (118)

Les études présentées, dans la littérature, des dérivées azobenzène et de la pyridine, montrent la très grande diversité des mécanismes d'adsorption sur métaux. A partir de ces résultats, il nous a paru intéressant d'étudier l'adsorption de la molécule de pyridile-azobenzène déposée sur une surface semiconductrice Si(111)-B.

III. Simulations numériques

Nous avons effectué l'ensemble des calculs DFT dans le cadre du code VASP, en utilisant pour l'énergie d'échange corrélation la fonctionnelle proposée par Perdew, Burke et Enzerhof (PBE) en se basant sur l'approximation du gradient généralisé GGA et en utilisant les pseudopotentiels PAW (Projector Augmented Wave) dans une base d'ondes planes. L'énergie de coupure a été choisie à 400 eV. Pour décrire la zone de Brillouin, nous avons pris un seul point k en raison de la grande taille de la cellule de calcul (26.8 Å x 26.8 Å x 30 Å). La structure est relaxée jusqu'à ce que la résultante des forces appliquée sur chaque atome soit inférieure à 0.04 eV/Å⁻¹. Au vu des résultats présentés sur la pyridine, nous avons choisi d'effectuer les calculs en GGA puis de les comparer aux résultats obtenus en intégrant l'approche semi empirique proposée par Grimme pour tenir compte des interactions de Van der Waals.

1. Molécule en phase gaz

La molécule de pyridile-azobenzène peut adopter une conformation trans (figure 38a) ou cis (figure 38b). Théoriquement, la forme trans est la plus stable en phase gaz ⁽¹²⁰⁾. Les calculs DFT nous permettent de confirmer ce résultat. En effet, après relaxation, nous avons obtenu une énergie de -223.89 eV pour la conformation trans et de -223.28 eV pour la conformation cis. C'est l'une des raisons qui explique que nous nous sommes essentiellement intéressés à l'étude de la conformation trans de la pyridile-azobenzène.

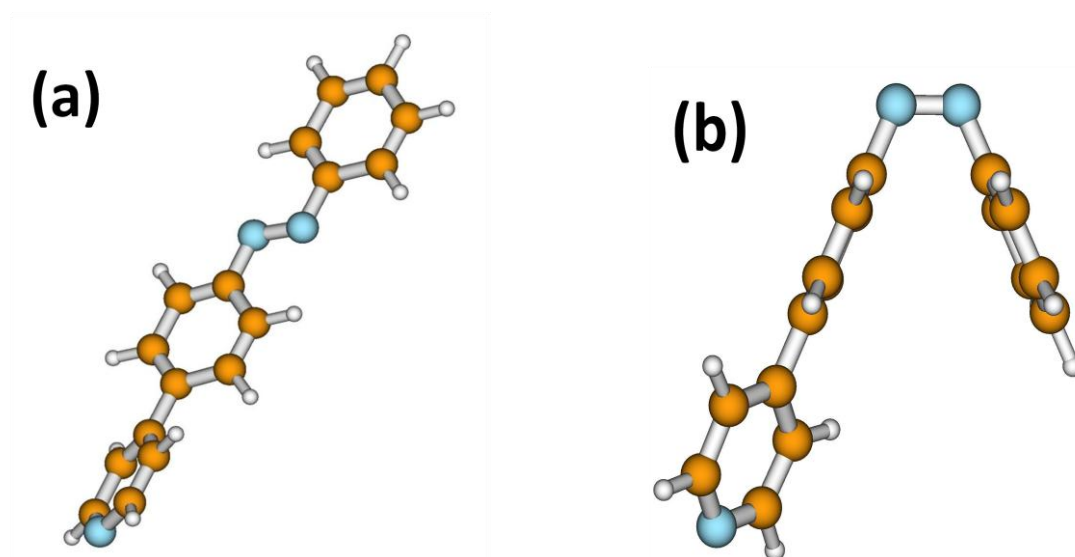


Figure 38: a, b) Conformation trans et conformation cis de la pyridile-azobenzène ; les cercles bleus, oranges et blancs correspondent aux atomes d'azote, de carbone et d'hydrogène respectivement

2. Etude structurale et énergétique

a. Pyridine sur Si(111)-B

Nous avons, dans un premier temps, étudié l'adsorption de la molécule de pyridine sur la surface Si(111)-B dans le but de comparer nos résultats à ceux obtenus dans la littérature. Cette molécule

contient un doublet non liant d'azote qui pourrait réagir avec les adatoms de la surface. Afin de trouver l'orientation optimale, plusieurs conformations ont été testées selon l'angle de la molécule par rapport à la surface. La cellule de référence utilisée dans les calculs est une cellule 2x2 de Si(111)-B (figure 39 a, b). Trois modèles ont été particulièrement étudiés :

- un modèle où la molécule est parallèle à la surface (figure 39c). (Correspondant à un angle de 0°)
- un modèle où la molécule est inclinée d'un angle de 45° par rapport à la surface (figure 39d).
- un modèle où la molécule est perpendiculaire à la surface (figure 39e). (Correspondant à un angle de 90°)

Dans chaque modèle, l'azote est situé au dessus d'un adatome. Les calculs ont été effectués en GGA sans tenir compte des forces de Van der Waals.

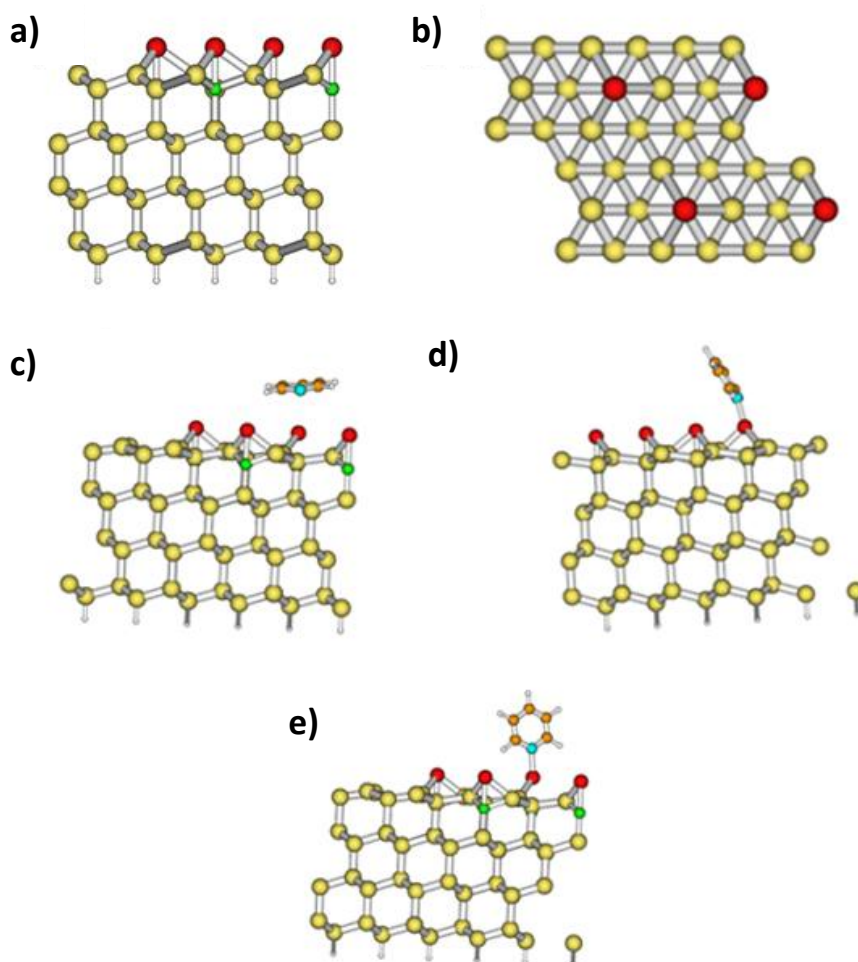


Figure 39: a, b) Vue de coté et vue de dessus de la cellule de calcul ; c) Adsorption de la pyridine parallèlement à la surface ; d) Adsorption de la pyridine orientée d'un angle de 45° par rapport à la surface ; e) Adsorption de la pyridine perpendiculairement sur la surface ; les cercles rouges, bleus, oranges, verts, jaunes et blancs correspondent aux adatoms de silicium, aux atomes d'azote, de carbone, bore, silicium et d'hydrogène respectivement

Dans le cas de l'adsorption de la molécule parallèlement à la surface (figure 39c), la position est métastable, la molécule s'éloigne de la surface. L'énergie d'adsorption, après relaxation, est de -0.03 eV et la distance Si-N est de 3.00 Å. Dans le cas de l'adsorption d'une molécule inclinée (figure 39d), la molécule de pyridine reste accrochée et présente une énergie d'adsorption de -0.44 eV et une distance Si-N de 2.02 Å. Dans le dernier modèle où la molécule est perpendiculaire à la surface (figure 39d, e), la molécule de pyridine reste également accrochée à l'adatom de la surface. L'énergie d'adsorption passe à -0.5 eV et la distance Si-N, après relaxation, est de 2.04 Å.

En conclusion, cette étude préalable portant sur la molécule de pyridine montre que la molécule reste accrochée à l'adatom de silicium de la surface uniquement lorsque l'angle molécule surface est supérieur à 45°. De plus, plus la molécule tend à devenir perpendiculaire à la surface, plus le modèle est stable énergétiquement en accord avec le résultat obtenu dans la référence (118).

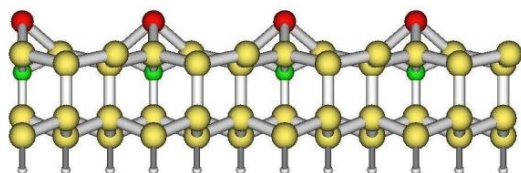
b. Pyridile-azobenzène sur SiB(111)-B

Intéressons nous maintenant à l'étude de l'adsorption de la molécule de pyridile-azobenzène sur la surface Si(111)-B. D'après l'étude portant sur la pyridine, plusieurs configurations d'adsorption ont été retenues via le doublet non liant de l'azote de la pyridine. Nous avons également envisagé les possibilités de conformations cis ou trans sur la surface. Enfin, compte tenu du fait que la surface de Si(111)-B présente toujours un certain nombre de lacunes de bore, nous avons étudié l'effet d'une telle lacune sur les conformations structurales et les énergies d'adsorption de la pyridile-azobenzène (les modèles correspondants portent la lettre d). Nous avons également envisagé la possibilité d'une adsorption de la molécule via la double liaison N=N de l'azobenzène.

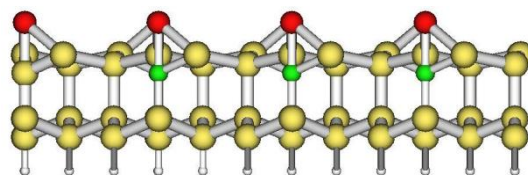
En tenant compte de ces différentes possibilités, dix modèles d'adsorption par le doublet non liant de la molécule ont été envisagés présentant des angles molécule-substrat différents. Dans le cas de l'adsorption de la molécule via la double liaison N=N de l'azobenzène, deux modèles ont été retenus.

Le modèle de la surface utilisé pour cette étude correspond à une 4x4 du Si(111)-B. Elle comporte cinq couches de silicium avec des atomes de bore occupant les positions S_5 sous les adatoms de silicium. Les liaisons arrières du modèle atomique de la surface sont saturées par des atomes d'hydrogène afin d'éviter la présence de liaisons pendantes. Pendant le processus d'optimisation, les atomes de la surface ainsi que trois couches supérieures de silicium ont été relaxées, le reste est maintenu fixe dans leur position volumique. Les modèles étudiés sont présentés sur la figure suivante.

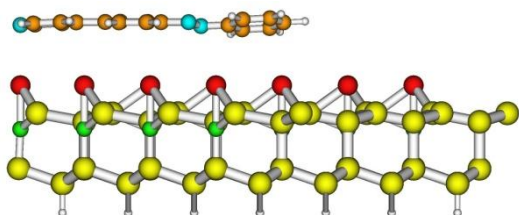
a)



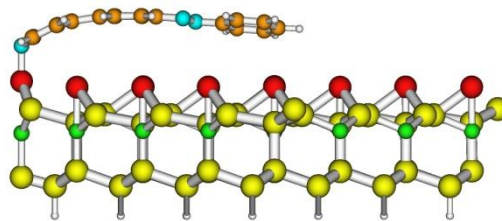
a')



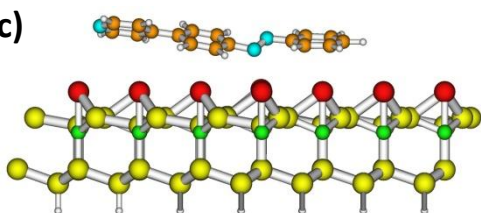
b)



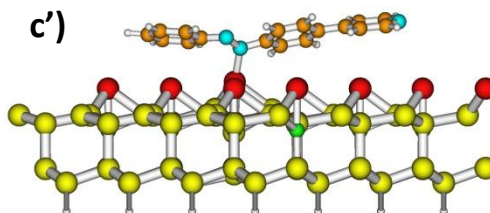
b')



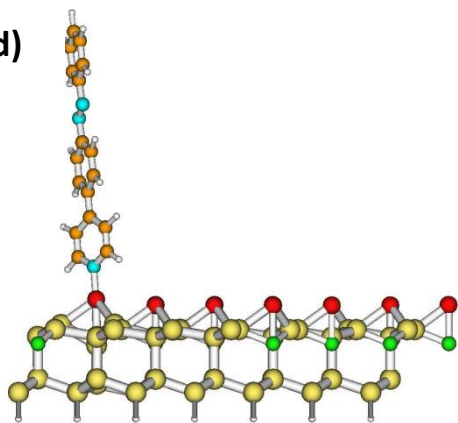
c)



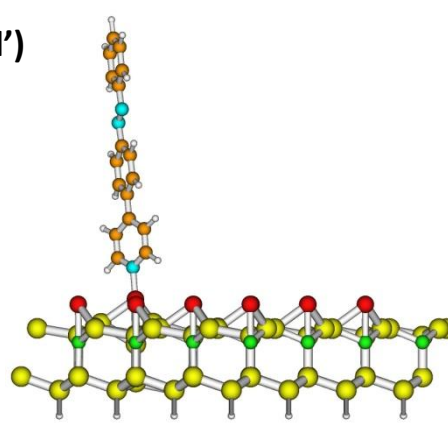
c')



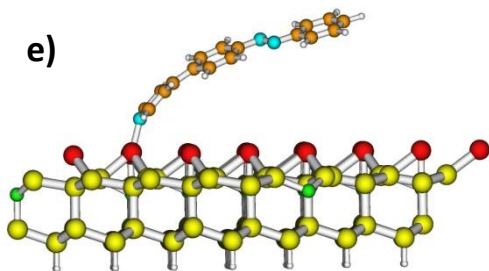
d)



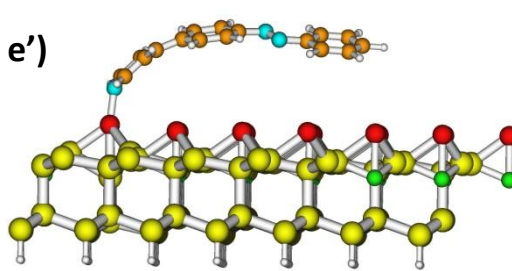
d')



e)



e')



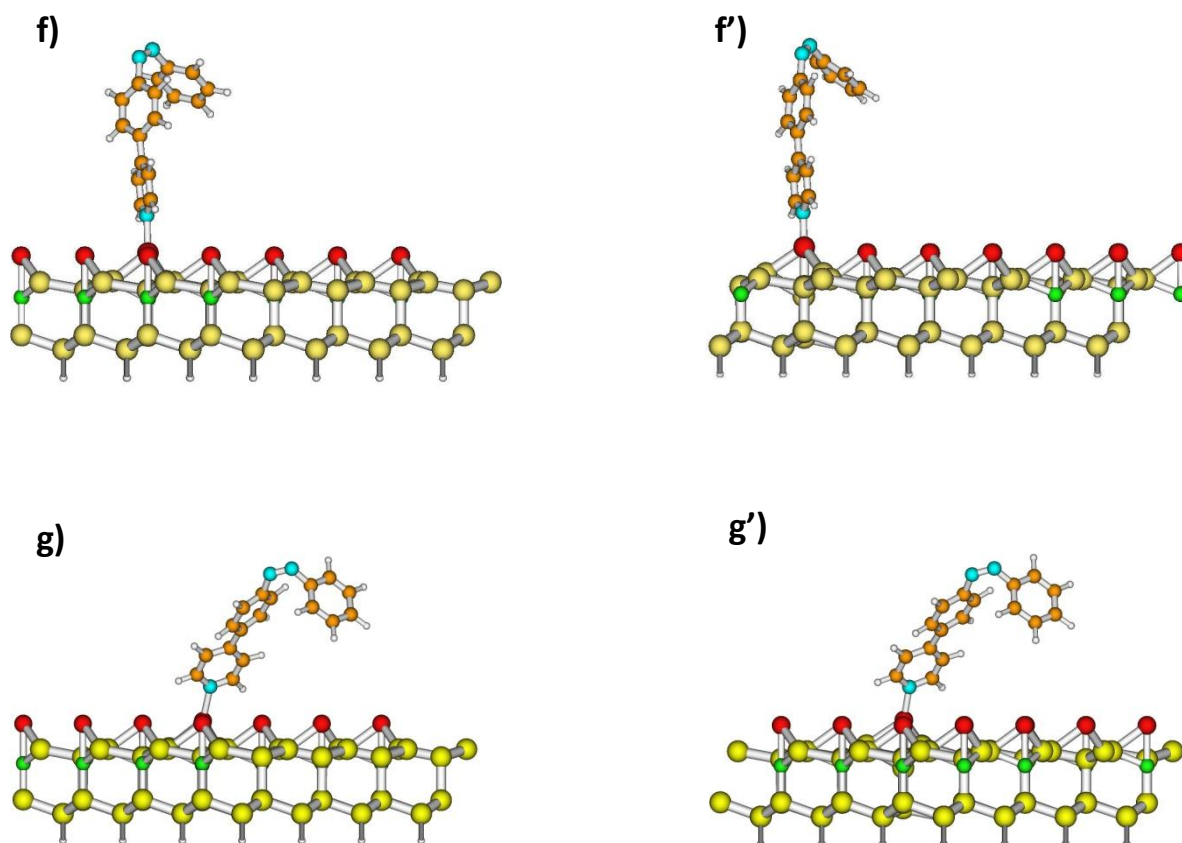


Figure 40: a) Substrat SiB sans défaut de bore ; a') Substrat Si(111)-B en présence d'un défaut de bore ; b) Modèle M1 ; b') Modèle M1d ; c) Modèle M2 ; c') Modèle M2d ; d) Modèle M3 ; d') Modèle M3d ; e) Modèle M4 ; e') Modèle M4d ; f) Modèle M5 ; f') Modèle M5d ; g) Modèle M6 ; g') Modèle M6d. Tous les modèles contenant une lacune de bore sont référencés avec la lettre d. les cercles rouges, bleus, oranges, verts, jaunes et blancs correspondent aux adatoms de silicium, aux atomes d'azote, de carbone, bore, silicium et d'hydrogène respectivement

Dans les modèles M1/M1d à M4/M4d, la molécule est dans sa conformation trans en l'absence ou en présence d'une lacune de bore. La configuration cis correspond aux modèles M5/M5d et M6/M6d.

Les modèles M1 (figure 40b) et M1d (figure 40b') présentent le cas d'adsorption de la molécule via le doublet non liant de la pyridine parallèlement à la surface sans et avec défaut de bore respectivement. Les modèles M2 (figure 40c) et M2d (figure 40c') sont les modèles où la molécule est attachée par la double liaison N=N déposée parallèlement à la surface sans et avec défaut de bore respectivement. Les modèles M3 (figure 40d) et M3d (figure 40d') présentent l'adsorption de la molécule via l'azote de la pyridine perpendiculairement à la surface sans et avec défaut de bore. Les modèles M4 (figure 40e) et M4d (figure 40e') sont relatifs à l'adsorption de la molécule orienté à 45° par rapport à la surface via l'azote de la pyridine sans et avec défaut de bore respectivement. Les modèles M5 (figure 40f) et M5d (figure 40f') présentent l'adsorption de la molécule perpendiculaire à la surface dans sa conformation cis via l'azote de la pyridine avec et sans lacune de bore. Les derniers modèles M6 (figure 40g) et M6d (figure 40g') sont les modèles où la molécule est adsorbée via l'azote de la pyridine et orienté à 45° par rapport à la surface sans et avec défaut de bore.

Les calculs ont été effectués en GGA et GGA+D pour tenir compte des forces dispersives de Van der Waals. Les résultats structuraux et énergétiques sont reportés dans le tableau ci-dessous.

Modèle	Energie d'adsorption (eV) en GGA	Energie d'adsorption (eV) en GGA+D	Distance Si-N (Å) en GGA	Distance Si-N (Å) en GGA+D
M1	-0.01	-0.63	3.08	3.08
M1d	-0.51	-1.18	1.86	1.83
M2	-0.14	-0.89	2.28	2.32
M2d	-0.74	-1.55	1.87	1.87
M3	-0.65	-0.84	2.00	2.16
M3d	-0.88	-1.08	1.85	1.86
M4	-0.38	-0.64	1.98	2.00
M4d	-0.48	-0.84	1.84	1.85
M5	-0.48	-0.80	1.97	2.00
M5d	-0.72	-1.17	1.84	1.84
M6	-0.53	-0.92	2.00	1.99
M6d	-0.64	-1.13	1.86	1.86

Tableau 5: Etudes énergétique et structurale des modèles étudiés en GGA et en DFT-D

A partir de ces résultats, nous constatons que les énergies d'adsorption en GGA sont moins stables que celles en GGA+D pour tous les modèles. Ce résultat est conforme à la littérature. L'ajout du terme attractif du Van der Waals permet en effet, de stabiliser les énergies d'adsorption. En ce qui concerne les distances d'équilibre, l'ajout du terme correctif de Van der Waals ne perturbe la distance d'équilibre obtenue en GGA que dans quelques cas.

❖ En GGA

En GGA, les modèles M1 et M2 présentent les énergies d'adsorption les plus faibles et la molécule se détache de la surface après relaxation. La distance Si-N est un peu plus grande que la longueur d'une liaison covalente Si-N. En présence d'un défaut de bore (modèle M1d et M2d), les énergies d'adsorption sont un peu plus favorables que dans les cas des modèles M1 et M2. Les distances Si-N obtenues sont plus courtes. La lacune de bore stabilise la molécule sur la surface.

Pour les modèles M3 et M3d, la molécule perpendiculaire à la surface est adsorbée via le doublet non liant de l'azote de la pyridine. La molécule reste adsorbée sur la surface dans les deux cas en

présence et en absence d'une lacune de bore. l'énergie d'adsorption est plus importante dans le cas M3d avec un défaut de bore et les distances Si-N sont plus petites.

Dans les modèles M4 et M4d, la molécule, après relaxation, présente un angle proche de 45° avec la surface. Elle est adsorbée via l'atome d'azote de la pyridine avec une énergie moins favorable que celle obtenue dans le cas M3 et M3d. En effet, l'angle de 45° de la molécule par rapport à la surface semble déstabiliser ce modèle.

Dans le cas des modèles M5 et M5d, la molécule est dans sa conformation cis, adsorbée verticalement par rapport à la surface. La géométrie, après relaxation, reste verticale et les énergies d'adsorption sont du même ordre de grandeur que dans le cas M3 et M3d pour des distances Si-N similaires.

Pour les derniers modèles M6 et M6d, la molécule est tiltée par rapport à la surface. Elle reste adsorbée, après relaxation, dans les deux cas avec des énergies d'adsorption et des distances Si-N similaires aux modèles M3, M5 et M3d et M5d.

En GGA et en l'absence d'un défaut de bore, le modèle le plus stable énergétiquement ($E_{ads} = -0.65$ eV) est le modèle M3 qui est attaché à la surface via l'azote de la pyridine et forme un angle de 90° avec la surface. En présence d'un défaut de bore, le modèle M3 reste le plus stable. L'ensemble des résultats montre que l'inclinaison de la molécule par rapport à la surface déstabilise l'énergie d'adsorption.

L'introduction d'une lacune de bore ne modifie pas les tendances déjà observée dans le classement des modèles entre eux dans le cas sans défaut. La présence d'un défaut favorise une réactivité plus forte de la surface et permet d'augmenter l'énergie d'adsorption. La diminution de la distance Si-N conduit, dans le cas des modèles M1d et M2d, à une distance compatible avec la formation d'une liaison chimique.

❖ **En GGA+D**

Dans le cas des simulations effectuées en GGA+D, les résultats montrent que pour les modèles M1 et M2, malgré des énergies d'adsorption plus favorables, les distances Si-N ne sont pas compatibles avec la création d'une liaison. Pour tous les autres modèles, la molécule est adsorbée sur la surface avec des énergies d'adsorption toujours plus importantes que dans les cas étudiés en GGA. Les distances Si-N ne sont pas influencées par l'introduction du terme correctif de Van der Waals. Elles restent proches des distances Si-N obtenue en GGA.

Il faut cependant remarquer que dans le cas des modèles M1 et M2, où la molécule est parallèle à la surface, les énergies d'adsorption sont plus proches des valeurs obtenues pour les modèles perpendiculaires. La même tendance est observée dans le cas de la présence d'un défaut de bore. L'ensemble de ces résultats montrent que les forces de Van der Waals favorisent l'adsorption des modèles parallèles à la surface par rapport aux modèles perpendiculaires, ce qui est en accord avec des résultats obtenus sur des métaux⁽¹¹⁸⁾.

En ce qui concerne les modèles où la molécule est en position cis (M5/M5d et M6/M6d), nous avons montré que ces modèles sont stables énergétiquement. Cependant, les expériences STM montrent

qu'à faible recouvrement la conformation cis n'est pas observée lorsque l'on dépose des molécules en conformation trans⁽¹³⁶⁾.

En conclusion de cette partie, nous pouvons retenir que la présence d'un défaut de bore a une influence importante sur les énergies d'adsorption. En effet, la surface avec un défaut est plus réactive que la surface parfaite. Nous pouvons supposer, à ce stade, que les mécanismes d'adsorption doivent être différents selon que la liaison pendante est occupée ou pas par un électron. Pour déterminer le type d'interactions entre la molécule et la surface, nous avons effectué une étude de la structure électronique et étudié le type d'interaction existant entre la molécule et la surface.

De plus, nous avons montré le rôle des interactions de Van der Waals : la prise en compte des interactions de VdW rend les modèles parallèles à la surface aussi stable que les modèles où la molécule est perpendiculaire à la surface. En effet, la molécule parallèle à la surface interagit plus largement avec la surface.

De tous les modèles étudiés, ce sont les modèles M2 et M3 les plus stables en l'absence de lacune de bore. De même, les modèles M2d et M3d sont parmi les plus stables en présence d'un défaut. Dans la suite de ce travail, nous allons étudier plus particulièrement ces deux modèles qui présentent deux mécanismes d'adsorption différents. En effet, dans le cas du modèle M2, la molécule est adsorbée horizontalement par rapport à la surface via la double liaison N=N alors que dans le cas du modèle M3, la molécule est adsorbée verticalement via l'azote de la pyridine.

3. Etude électronique

Nous avons effectué une étude de la structure électronique et calculé les densités d'état projetées (PDOS) de la molécule après son dépôt sur la surface pour les modèles M2, M2d, M3 et M3d. Le niveau de Fermi du système est pris comme origine des énergies ($E_F=0$). Les résultats obtenus en VdW sont peu différents de ceux obtenus en GGA, nous avons donc choisi de ne présenter que les résultats en GGA.

Les résultats concernés sont présentés sur la figure ci-dessous.

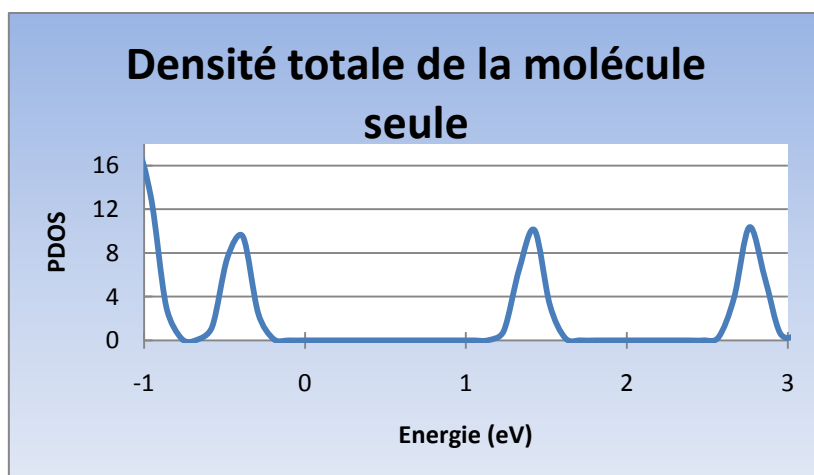


Figure 41: Densité d'état de la molécule en phase gaz, le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies

A partir de la densité d'état, nous pouvons identifier la valeur du gap et la localisation de la HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et de la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular orbital) qui correspondent respectivement au dernier état énergétique occupé et premier état énergétique vide respectivement.

Le gap de la molécule en phase gaz est égal à 1.8 eV. La HOMO est localisée à $E_F - 0.4$ eV alors que la LUMO est à $E_F + 1.4$ eV. La représentation spatiale de la densité électronique centrée sur la HOMO et la LUMO, est reportée sur la figure 42 avec une isodensité égale à $\rho = 0,02 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ et comparée au cas de la molécule d'azobenzène et de la molécule de pyridine des articles (125) et (118) respectivement.

Les résultats sont présentés sur la figure suivante :

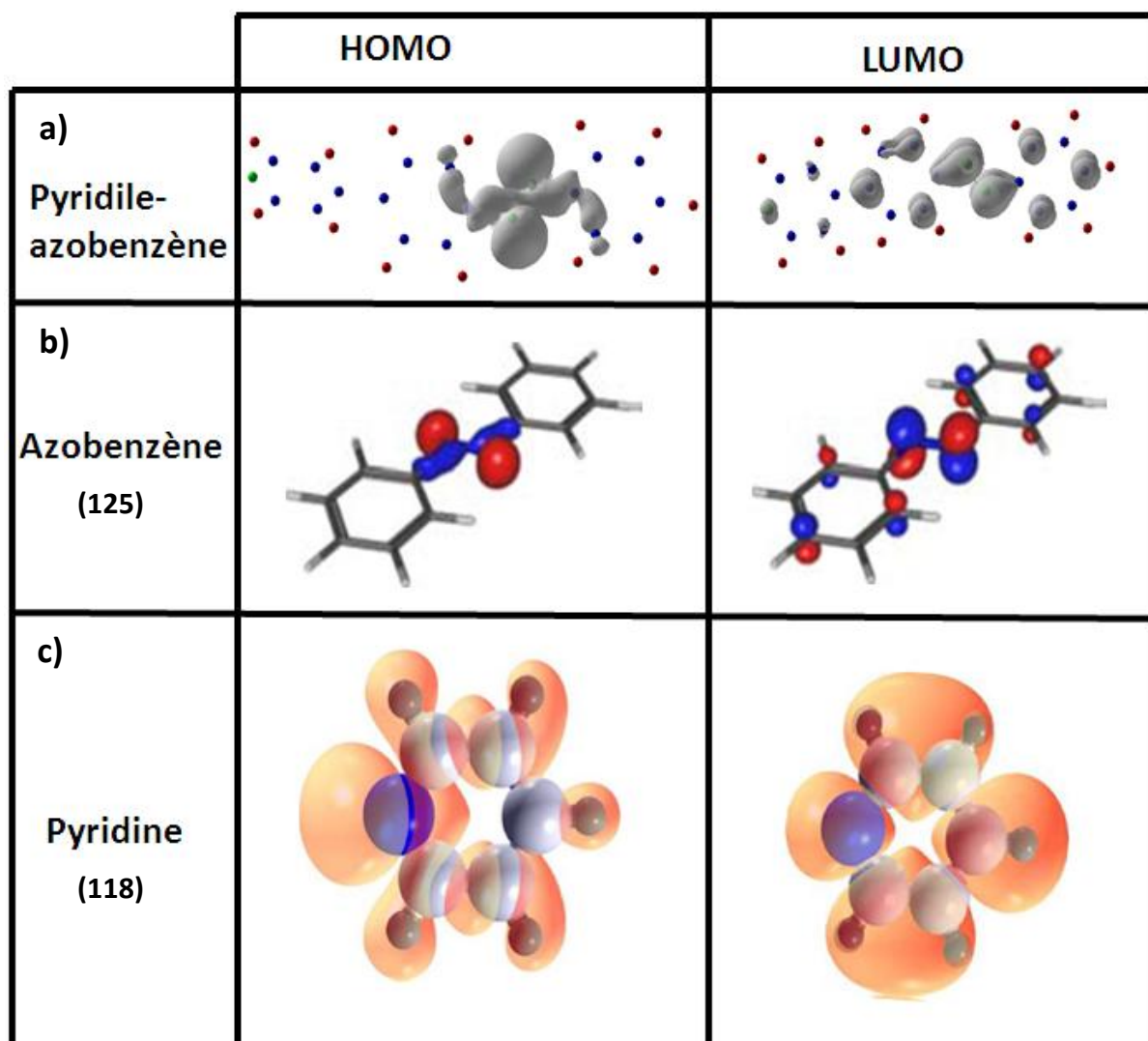


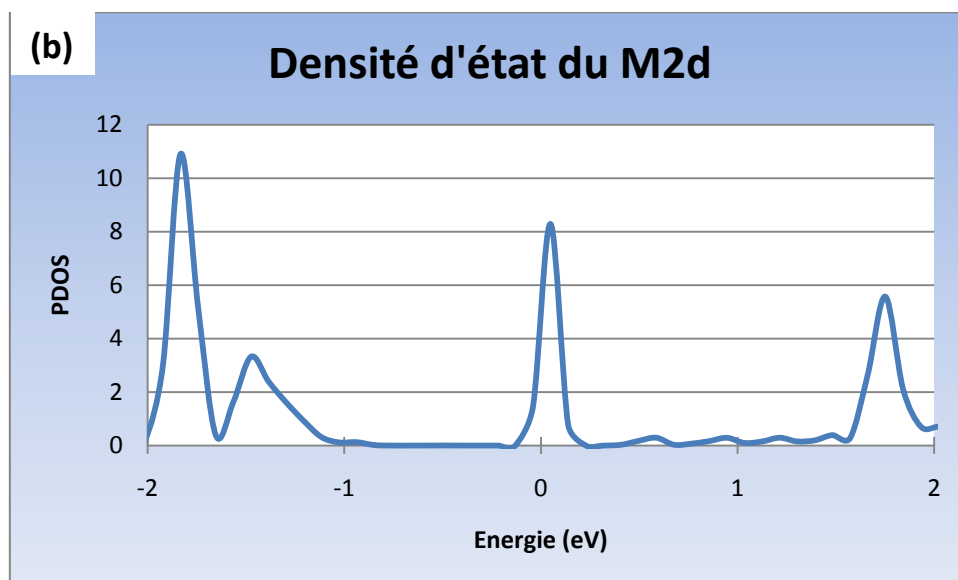
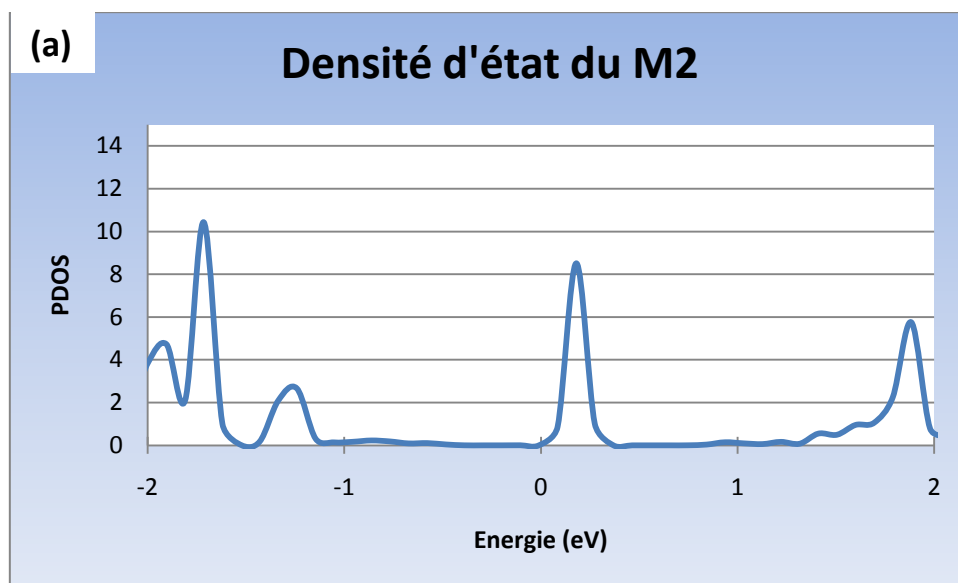
Figure 42: Densité de charge de la HOMO et la LUMO de la molécule en phase gaz ; a) Pyridile – azobenzène ($\rho = 0.02 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$) ; b) Azobenzène ; c) Pyridine

La densité de charge de la LUMO présente des états électroniques autour de la double liaison N=N et sur l'azote de la pyridile. La HOMO montre également une forte présence de charge autour de la

double liaison N=N. Les résultats sont en accord avec les densités électroniques obtenues dans la littérature dans le cas de l'azobenzène seule ou de la pyridine.

Passons maintenant à l'étude de la structure électronique du système complet: molécule + substrat.

Nous avons tracé les densités d'états de la molécule adsorbée sur la surface Si(111)-B dans le cas des modèles M2, M2d, M3 et M3d.



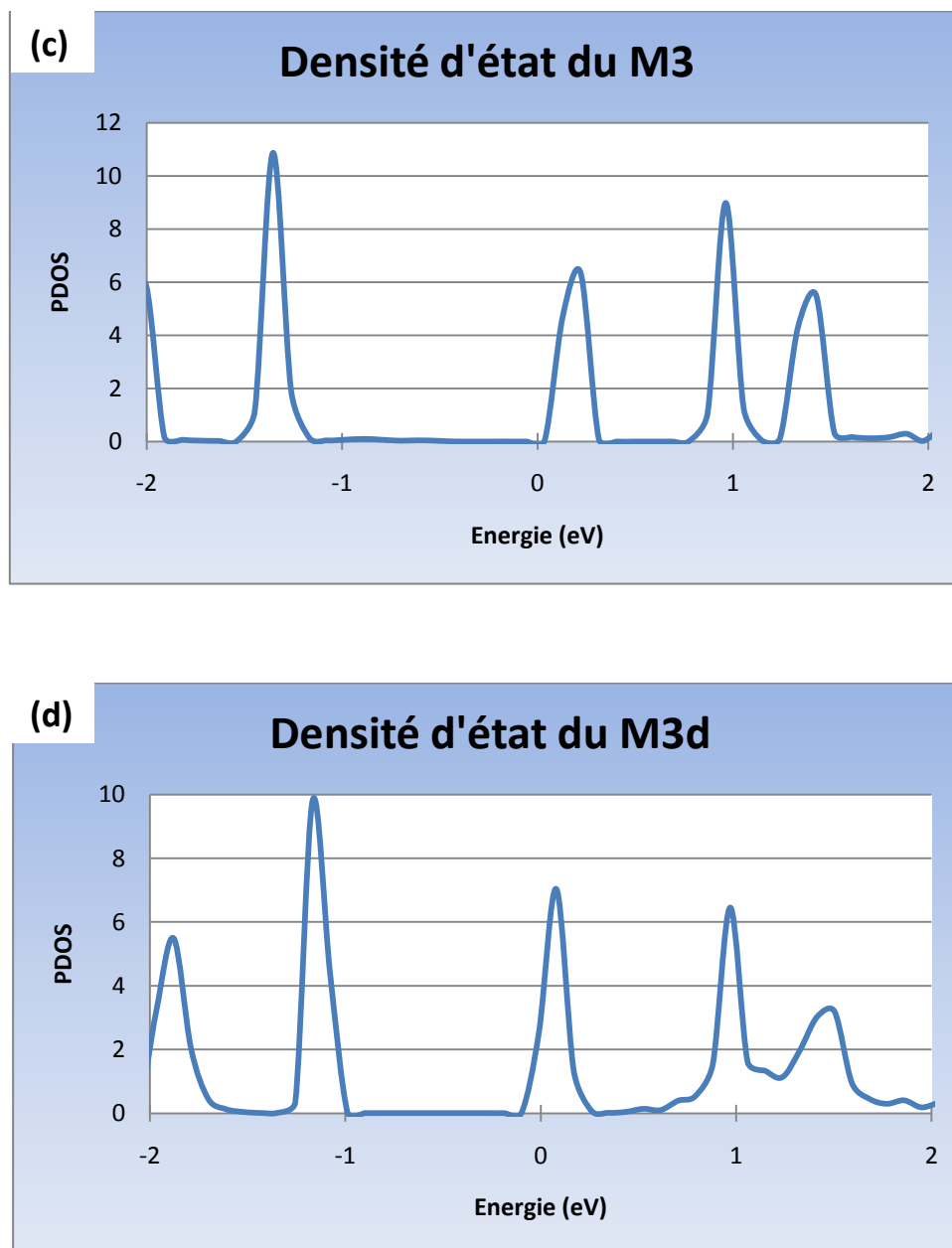


Figure 43: Densités d'état de la molécule dans le cas des : a) Modèle M2 ; b) Modèle M2d ; c) Modèle M3 et d) Modèle M3d

Les densités d'état des différents modèles étudiés montrent que : dans le cas d'une surface sans défaut, c'est-à-dire pour les modèles M2 et M3, la LUMO de la molécule se situe au dessus du niveau de Fermi E_F . Au contraire, dans le cas de la présence d'une lacune de bore, la LUMO coupe le niveau de Fermi. A partir de ces résultats, les mécanismes d'adsorption ne sont pas identiques dans les deux cas envisagés. Et ainsi, le type d'interaction entre la molécule et le substrat doit être également différent dans le cas d'une surface parfaite et en présence d'un défaut de bore.

Pour identifier le type d'interaction molécule/surface, une étude complémentaire des densités de charge a été effectuée. Nous avons calculé et représenté la répartition spatiale des densités de

charge autour du niveau d'énergie de la HOMO et de la LUMO pour chaque modèle. Ces densités de charge sont présentées sur la figure suivante

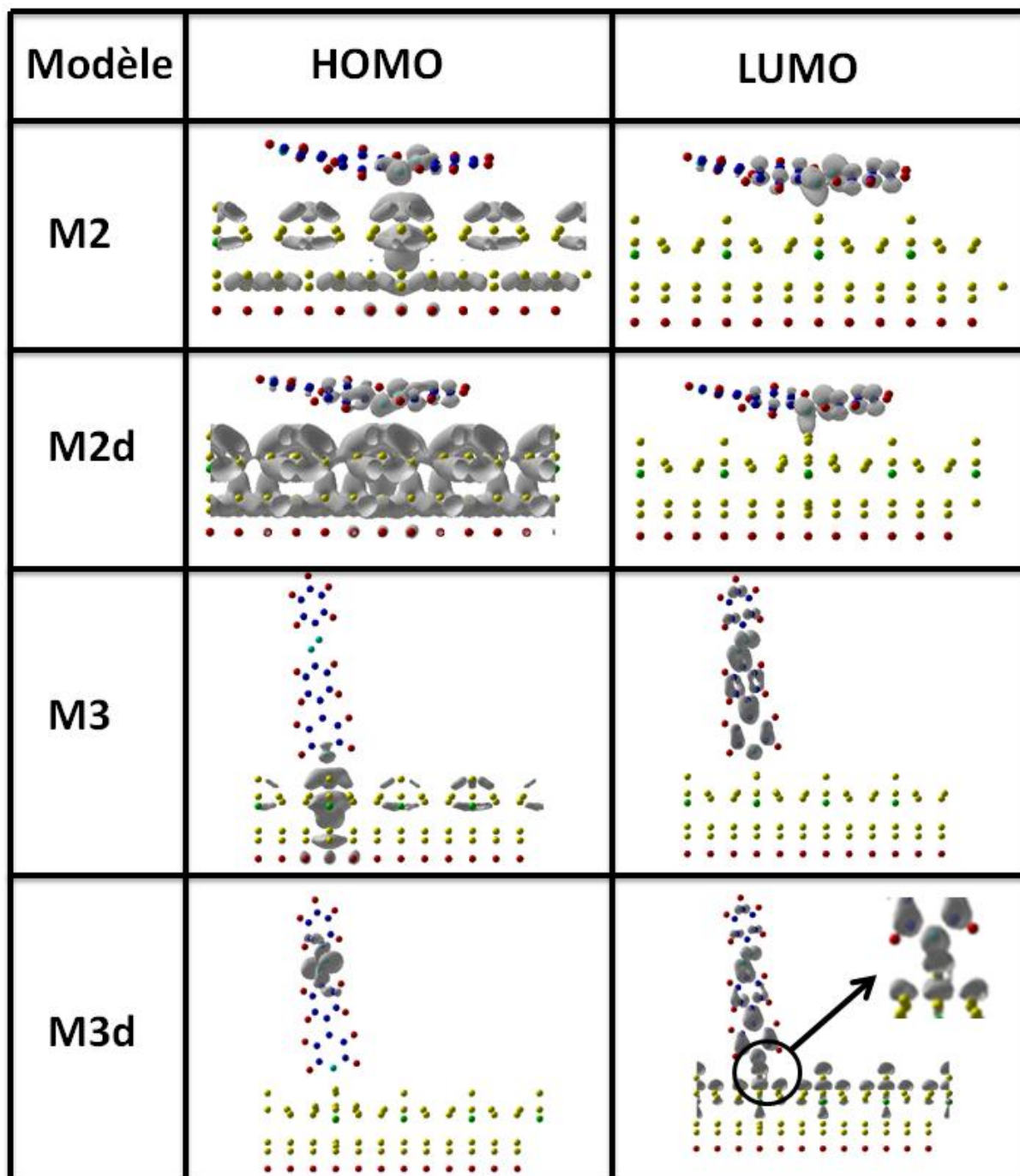


Figure 44: Densité de charge de la HOMO et la LUMO pour les différents modèles M2, M2d, M3 et M3d ($\rho=0.02 \text{ e}/\text{\AA}^3$)

Pour le modèle M2, la HOMO présente une densité de charge au niveau de la double liaison N=N ainsi que sur le substrat mais aucun partage de charge entre la molécule et la surface n'est observé.

Pour la LUMO, nous observons une densité de charge localisée uniquement sur la molécule et qui est importante au niveau de la double liaison.

Dans le cas de présence d'un défaut de bore pour le modèle M2d, le comportement n'a pas beaucoup changé. On observe une densité de charge importante dans le substrat du fait de la présence de la lacune pour la HOMO. L'extrémité spatiale de la densité de charge au niveau de la double liaison N=N est plus proche de l'adatome du silicium dans le cas de la LUMO.

Dans le cas du modèle M3, au niveau de la HOMO, une densité de charge est localisée sur l'azote de la pyridine et l'adatome de silicium qui est en dessous, mais cette densité n'est pas partagée entre les deux. La LUMO présente une densité de charge localisée uniquement sur la molécule. En présence d'une lacune de bore pour le modèle M3d, la charge au niveau de l'azote de la pyridine devient plus importante mais nous n'observons pas une mise en commun des charges entre l'azote et l'adatome de silicium. Par contre la LUMO présente une distribution de charge similaire à celle en phase gaz donc une densité de charge localisée au niveau de la double liaison N=N.

En conclusion, nous observons dans certains cas de fortes modifications de la répartition spatiale des états électroniques comparés au cas de la molécule en phase gaz.

L'étude précédente de la densité de charge ne permet pas d'identifier le type de liaison entre la molécule et la surface. Elle montre que dans les cas M2 et M2d où la molécule est parallèle à la surface, la double liaison N=N joue un rôle primordial tandis que pour les modèles M3 et M3d c'est l'azote de la pyridine. Pour identifier la nature de l'interaction, nous allons effectuer une étude de la fonction de localisation de l'électron (notée ELF) ⁽⁷²⁾ et calculer le transfert de charge entre la molécule et le substrat (noté $\Delta\rho$).

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Modèle	Valeur de $\Delta\rho$ (e)	Distance Si-N (Å)
M2	0.00	2.32
M2d	+0.07	1.87
M3	-0.16	2.16
M3d	+0.72	1.86

Tableau 6: Différence de charge $\Delta\rho$ et distance Si-N pour les différents modèles M2, M2d, M3 et M3d

Concernant le transfert de charge, la valeur est positive lorsque la molécule gagne de la charge et négative dans le cas contraire.

Le calcul de la fonction de localisation de l'électron (ELF) permet de déterminer la probabilité de trouver un électron proche d'un deuxième de spin opposé selon le principe d'exclusion de Pauli dans un volume donné. Cette probabilité de localisation est représentée par différents contours dont les valeurs numériques sont comprises entre 0 et 1. La limite supérieure c'est-à-dire la valeur de 1 correspond à la localisation parfaite. Dans le modèle de la fonction de localisation, on a donc une représentation de la liaison chimique. A partir de la valeur de 0,5, et en dessous, la fonction ELF correspond à un gaz d'électron sans interaction, c'est-à-dire ne participant pas à une liaison chimique. Sur la figure 45, les régions rouges correspondent à une forte localisation des électrons, tandis que les régions bleues à une délocalisation.

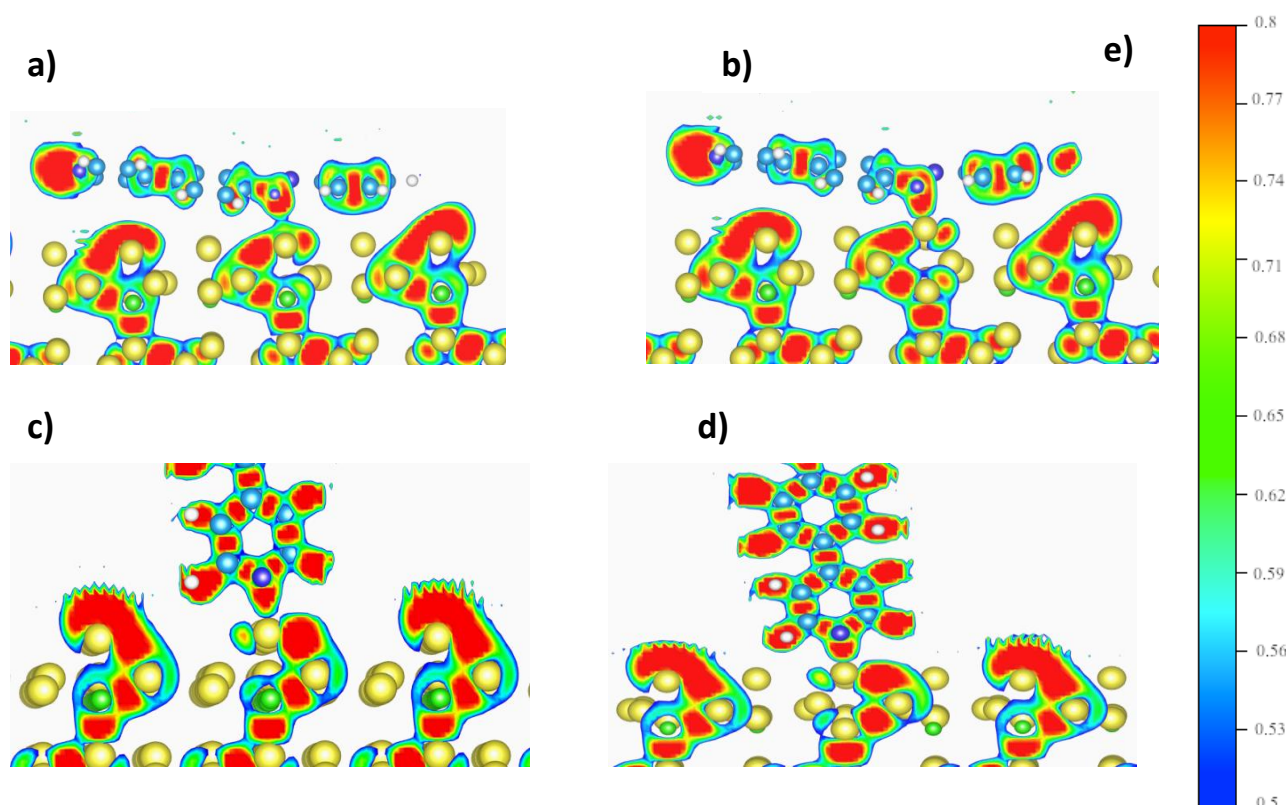


Figure 45: Représentation de la fonction ELF : a) Modèle M2 ; b) Modèle M2d ; c) Modèle M3, d) Modèle M3d et e) Echelle de la fonction ELF

Dans le cas du modèle M2, le transfert de charge est nul et la distance entre l'atome d'azote et l'adotome de silicium, 2.32 Å, est plus grande que dans le cas d'une liaison chimique. A la vue de ces résultats, nous pouvons supposer qu'il s'agit d'une interaction de type Van der Waals ou électrostatique. La simple représentation de la fonction ELF permet de confirmer cette hypothèse. En effet, sur la figure 45a, la fonction de localisation montre une région de couleur verte partagée par une zone bleue entre l'atome d'azote de la double liaison et l'adotome de silicium. Selon le code de couleur choisit sur la figure 45e, nous avons la représentation d'une valeur de ELF proche de 0,5. Nous n'avons pas de liaison chimique entre l'azote de la molécule et le substrat. En présence d'un défaut de bore en subsurface, le transfert de charge du substrat vers la molécule est de 0.07 e et la distance Si-N est égale à 1.87 Å. Le faible transfert de charge et la distance Si-N compatible avec une

liaison nous laissent supposer que nous sommes en présence d'une liaison faiblement ionique. La fonction ELF représentée sur la figure 45b montre la présence d'une zone rouge entre l'adatome de silicium et l'atome d'azote confirmant la présence d'une liaison chimique entre ces deux atomes. Nous pouvons également remarquer ce même comportement pour les modèles M3 et M3d sur les figures (45 c et 45d) confirmant ainsi la présence d'une liaison chimique pour ces deux modèles.

Pour le modèle M3, la molécule a perdu de la charge et la distance Si-N est de 2.16 Å. Dans ce modèle, le doublet non liant de l'azote de la pyridine interagit avec l'adatome de silicium. L'augmentation de la distance Si-N et l'inversion du transfert de charge nous conduisent à envisager une liaison de type dative. Pour le modèle M3d, en présence d'un défaut, le transfert de charge est important et dirigé vers la molécule et la distance entre l'azote et la pyridine est égale à 1.86 Å. Ces résultats nous conduisent à considérer une liaison ionique forte.

Cette étude de l'interaction molécule/substrat montre la richesse des interactions et la difficulté de les définir pleinement. Selon la surface envisagée et la conformation de la molécule sur la surface, l'adsorption s'effectue soit via des interactions de type électrostatique ou Van der Waals, soit par une liaison dative soit, par une liaison ionique plus ou moins forte.

IV. Conclusion

Nous avons effectué une étude de l'adsorption d'une molécule unique de pyridile azobenzène sur une surface de Si (111)-B. Comme la surface peut présenter des défauts de bore observés expérimentalement, nous avons pris en compte cette possibilité pour un modèle de la surface.

Les interactions de Van der Waals ont également été prises en compte via un terme additif proposé par Grimme dans la méthode DFT. Nous avons étudié douze modèles en considérant les deux conformations cis et trans de la molécule. Deux modes d'adsorption différents ont été étudiés : un modèle d'adsorption via la double liaison N=N et cinq modèles via l'azote de la pyridine mais avec différents angles d'inclinaison par rapport à la surface.

D'après cette étude, nous avons montré que

- ✓ **Stabilité des modèles** : Plusieurs modèles ont été envisagés mais nous avons gardé les plus stables pour le reste de l'étude qui sont les modèles M2, M2d, M3 et M3d.
- ✓ **Rôle du Van der Waals** : les interactions de Van der Waals favorisent les conformations moléculaires parallèles à la surface du fait de la prise en compte d'un terme correctif de Grimme, ce qui est en accord avec les calculs effectués sur métaux⁽¹¹⁸⁾.
- ✓ **Influence de la présence d'un défaut sur l'énergie d'adsorption** : les énergies d'adsorption sont plus stables dans le cas de la présence d'un défaut de bore que dans le cas sans défaut. L'énergie est plus importante du fait de la réactivité de la liaison pendante localisée au niveau de l'adatome de silicium. En effet, en présence d'une lacune de bore, l'adatome conserve son électron.

- ✓ **Comportement électronique différent:** les densités d'états montrent que la LUMO coupe le niveau de Fermi en présence d'une lacune de bore, ce qui montre que le mécanisme d'adsorption est différent dans les deux cas avec et sans un défaut de bore.

- ✓ **Type d'interaction :** l'étude du Laplacien, du transfert de charge et de la distance Si-N montrent que dans le cas sans défaut la molécule est soit en interaction de Van der Waals soit en une liaison dative. Alors qu'en présence d'un défaut de bore, la molécule forme une liaison ionique plus au moins forte associée à un transfert de charge du substrat vers la molécule.

Chapitre 4

Etude de l'adsorption d'une molécule de la famille des porphyrines sur SiB

Sommaire

I.	Introduction.....	82
II.	La molécule de tétra (3,5-tert-butylephényle) porphyrine de cuivre : Cu-TBPP	83
III.	Cu-TBPP déposée sur surfaces métalliques	84
IV.	Cu-TBPP sur la surface de Si(111)-B	89
1.	Observations et résultats expérimentaux	89
2.	Simulations numériques.....	90
a.	Etudes structurale et énergétique	90
b.	Etude électronique et calcul d'images STM	94
3.	Conclusion	100

I. Introduction

Les porphyrines sont des pigments rouges, fluorescents, qui sont d'un grand intérêt biologique. En effet, elles constituent une partie fonctionnelle essentielle de certaines protéines indispensables aux divers processus d'oxydation naturels. La porphyrine est un composé organique conjugué contenant quatre cycles de pyrroles liés entre eux par des ponts méthines. Un pyrrole est un cycle en forme de pentagone formé de quatre atomes de carbone et d'un atome d'azote (C_4H_5N). Ces molécules ont fait l'objet de plusieurs études ⁽¹⁰⁰⁻¹¹⁰⁾ du fait de leurs caractéristiques intéressantes dans différents domaines. Il existe deux types de porphyrines : celles qui ne sont pas métallées dans lesquelles le macrocycle central est hydrogéné (figure 46a) et celles métallées dans lesquelles un métal se situe au centre du macrocycle (figure 46b). La métallation est une réaction chimique qui permet l'insertion d'un ion métallique au cœur du noyau de la porphyrine. La nature du métal va alors définir la fonction de la porphyrine : une porphyrine métallée au fer participe à l'hème des hémoglobines, une porphyrine métallée au magnésium est un des constituants des chlorophylles, une porphyrine métallée au cobalt constitue la vitamine B12 ; et si elle est métallée au cuivre, elle peut servir de catalyseur lors de réactions d'hydrogénation.

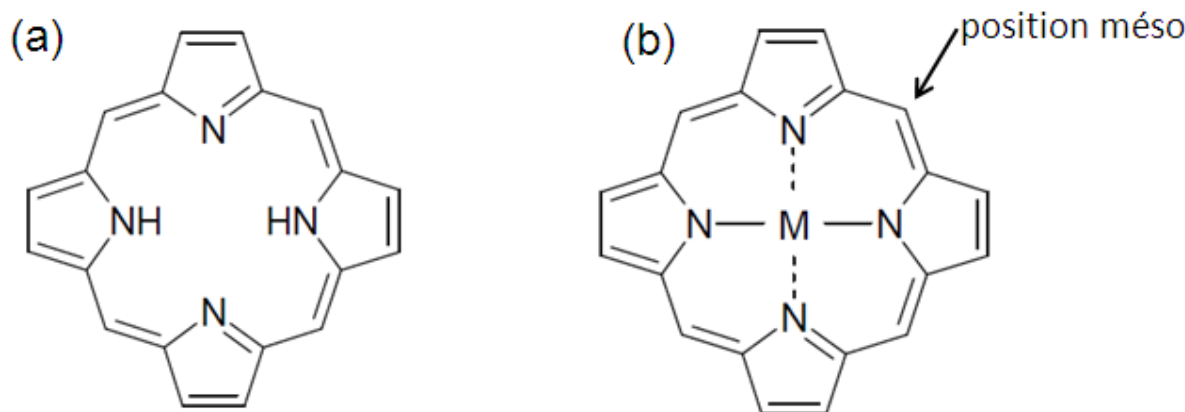


Figure 46: a) Porphyrine à base libre ; b) Porphyrine métallée

Le macrocycle central est une structure plane qui possède quelques degrés de liberté. Cette flexibilité est à l'origine des distorsions par rapport au plan de la molécule lors de la métallation ou après une protonation. Plusieurs substituants peuvent être greffés sur la position méso de la porphyrine, ces substituants adoptent la conformation la plus stable par rapport au macrocycle. Par exemple les phényles s'orientent dans le plan perpendiculaire à celui de la porphyrine, de manière à limiter les encombrements stériques avec les hydrogènes des pyrroles. Dans ce cas nous parlons de la molécule tétra-phénylporphyrine noté TPP ⁽¹³⁷⁾ et si les substituants sont des ter-butyles-phényles alors il s'agit de la molécule tétra-tert-butyles-phénylporphyrine notée TBPP ⁽¹³⁸⁾.

Nous avons étudié, plus particulièrement, une molécule de porphyrine présentant des fonctions tert-butyles phényles et métallée au cuivre. Cette molécule est appelée tétra (3,5-tert-butyletétraphényle) porphyrine de cuivre et est notée Cu-TBPP. Le choix de cette molécule est lié à la présence des groupements tert-butyles riches en électrons qui peuvent stabiliser la molécule sur la surface mais également éloigner la partie centrale active du substrat (i.e. découplage).

II. La molécule de tétra (3,5-tert-butylphényle) porphyrine de cuivre : Cu-TBPP

La molécule de tétra (3,5-tert-butylphényle) porphyrine de cuivre notée Cu-TBPP possède quatre groupements phényles latéraux qui sont liés de façon symétrique à la base de la molécule. Les groupements 3,5-tert-butyle sont orientés perpendiculairement au macrocycle central afin de réduire la répulsion stérique entre les phényles et les pyrroles. Cette molécule présente une dimension latérale de 1.97 nm et une distance de 0.57 nm entre deux groupements tert-butyles du même phényle (figure 47).

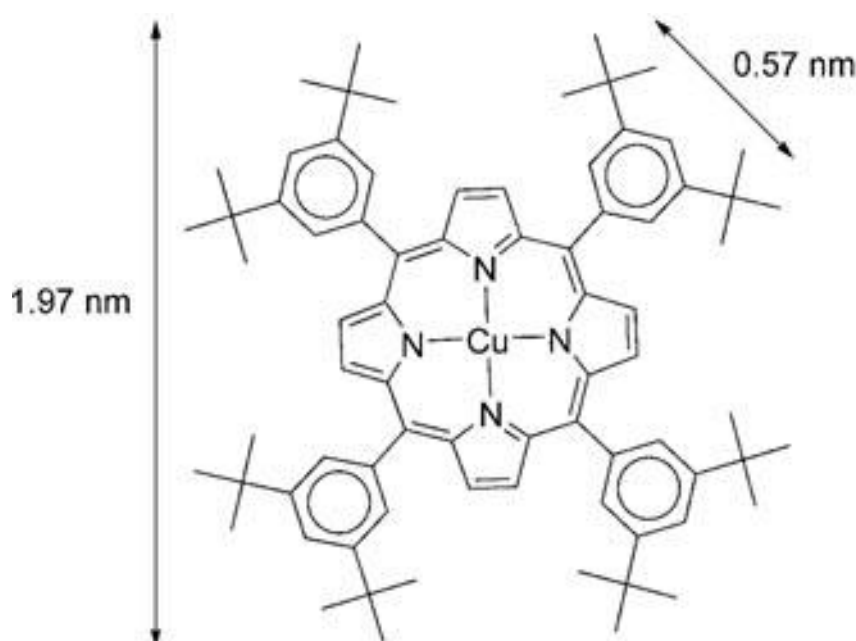


Figure 47: Structure de la molécule Cu-TBPP

Les groupements tert-butyles sont liés à la molécule de porphyrine via des liaisons C-C simple, ce qui permet la rotation du groupement chimique ainsi que la réduction de la symétrie de la molécule. La déformation de la molécule est définie par trois angles qui sont présentés sur les figures 48 et 49 : φ qui correspond à la déformation des substituants tert-butylphényle par rapport au centre de la molécule Cu-TBPP, θ qui présente l'angle dièdre entre les tert-butyles et le macrocycle central et ρ qui définit la déformation entre les pyrroles et le plan médian du macrocycle. Ces trois angles peuvent varier en fonction de la déformation interne induite par l'interaction entre la molécule et le substrat.

Les cercles jaune, bleus, noirs et rouges correspondent aux atomes de carbone, hydrogène, azote et cuivre respectivement.

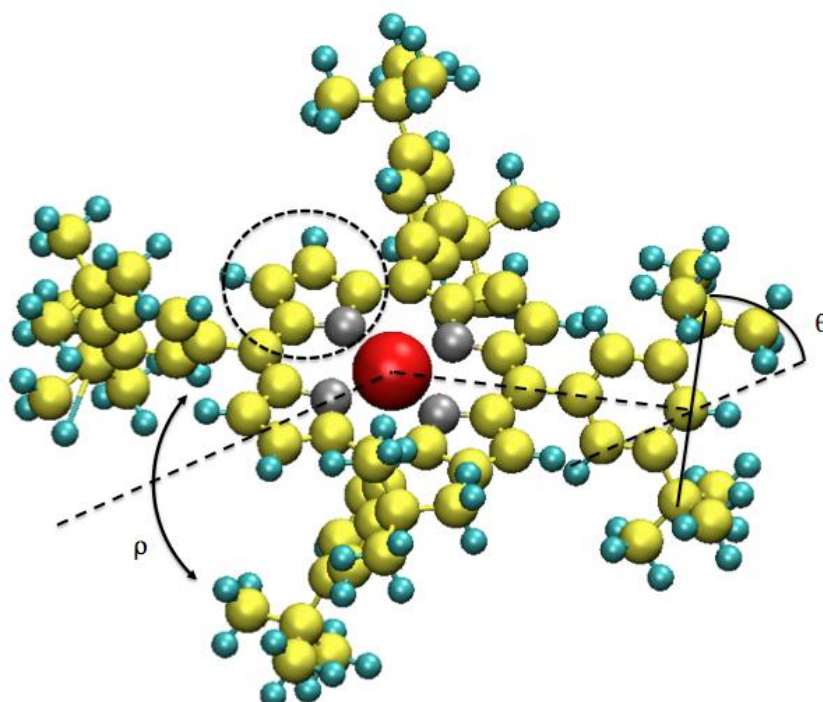


Figure 48: Vue en perspective de la molécule Cu-TBPP mettant le pyrrole en évidence par un cercle en pointillé et deux angles de déformation (ρ, θ), les cercles jaunes, gris, verts et le cercle rouge correspondent aux atomes de carbone, d'azote, d'hydrogène et de cuivre respectivement

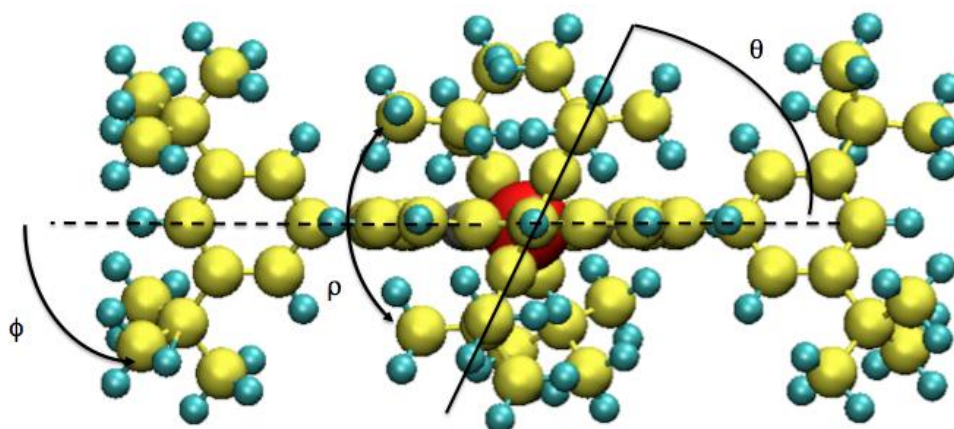


Figure 49: Vue de côté de la molécule Cu-TBPP montrant les trois angles de déformation ϕ , θ et ρ

III. Cu-TBPP déposée sur surfaces métalliques

La molécule du Cu-TBPP a été étudiée sur différents substrats métalliques. Son dépôt sur ces surfaces a conduit à la formation de différents réseaux et structures qui dépendent soit du métal soit du plan cristallin : par exemple sur la surface de Cu(100), Au(110) et Ag(110), des structures carrées ou triangulaires ⁽¹³⁹⁾ sont observées et présentées sur la figure 50. Dans le cas où la molécule est adsorbée sur le Cu(100), un réseau carré ordonné est observé (figure 50a) et les groupements tert-butylphényles sont tournés de 90° par rapport au plan de la molécule. Sur la surface Au(110), deux

réseaux distincts ont été déterminés. Dans le cas de l'adsorption de la molécule sur la surface (figure 50b et 50c) qui correspondent à une inclinaison asymétrique des deux groupements latéraux opposés : les groupements TBP font un angle de 65° et 45° par rapport au plan du macrocycle. En fait, la conformation tournée de 65° est obtenue après un recuit à 250°C inférieur à 10 minutes alors que celle tournée de 45° , qui est prédominante, est obtenue après un recuit à 250°C un peu plus long que le précédent (12 minutes). Par conséquent, la conformation tournée de 65° est attribuée à un état métastable et la conformation à 45° à un état thermodynamiquement stable. Une autre conformation a été observée sur la surface Ag(110) où l'adsorption est caractérisée par un angle d'inclinaison de 30° (figure 50d). A partir de cette étude, nous concluons que la conformation de la molécule sur de telles surfaces est déterminée par la nature de l'interaction entre la molécule et la surface et plus précisément entre les groupements tert-butylphényles et la surface. En effet, le groupement d'hydrocarbure saturé par les substituants TBP interagit avec la surface à travers une interaction faible ce qui permet la mobilité de la molécule.

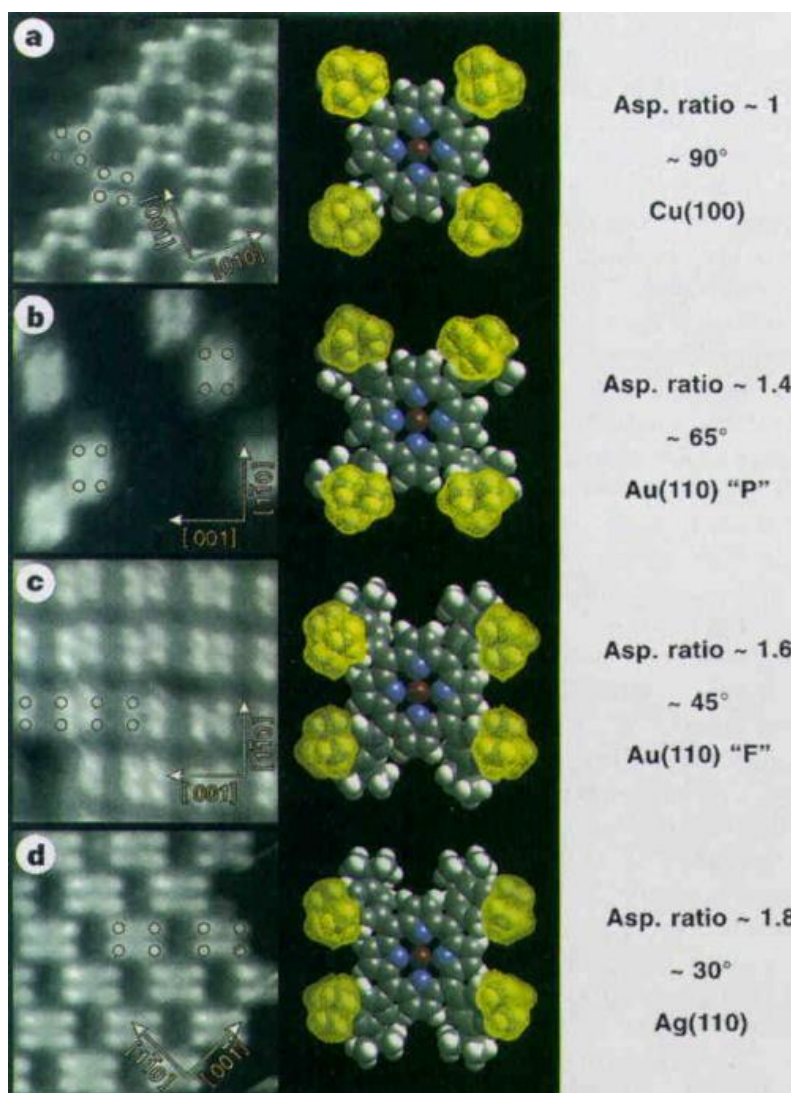


Figure 50: Différentes conformations du Cu-TBPP sur différentes surfaces métalliques d'après l'article de Jung et al (139)

Dans certains cas, l'adsorption de la molécule Cu-TBPP sur des substrats métalliques entraîne la formation d'une structure complètement désordonnée : par exemple, l'adsorption sur le Cu(111)⁽¹⁴⁰⁾. Après le dépôt de 1,8 monocouche de ces molécules sur la surface propre de Cu(111), on observe la formation d'une couche ordonnée à courte distance (figure 51a) et un réseau désordonné à longue distance. Ainsi sur le Cu(100), le dépôt de cette molécule sur la surface aboutit également à la formation d'un réseau désordonné (figure 51b)⁽¹⁴¹⁾.

Le dépôt de la molécule sur la surface Cu(100)⁽¹⁴²⁾ conduit à l'apparition de deux structures ordonnées différentes : la reconstruction 7x7 (figure 52b) qui est minoritaire et présente une phase métastable et la $\sqrt{58} \times \sqrt{58}$ (figure 52a) qui est majoritaire. Elle est obtenue après un recuit de la structure précédente.

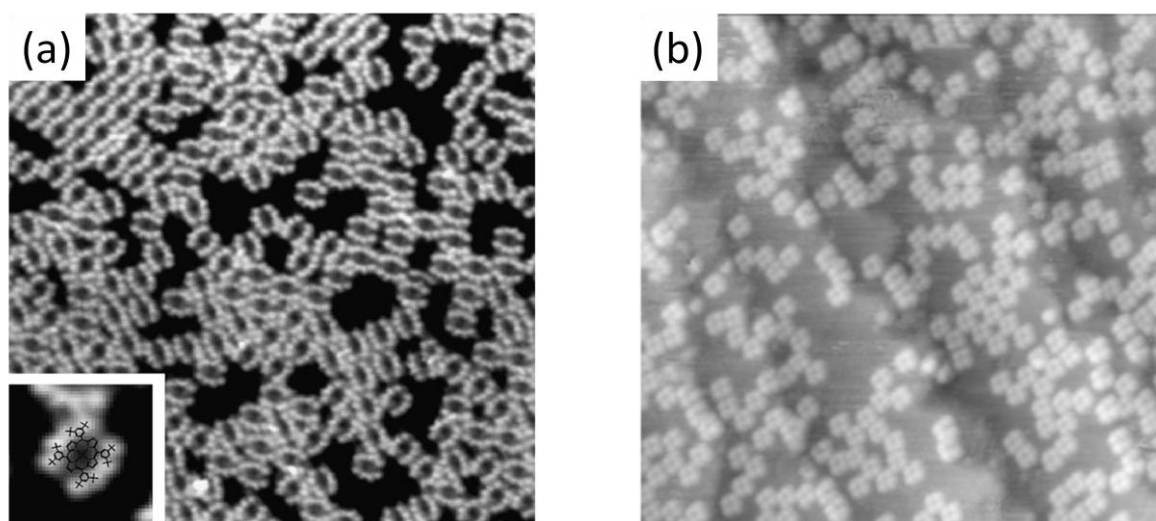


Figure 51: a) Image STM de Cu-TBPP déposée sur Cu(111) d'après l'article de Grill et al (140) ; b) Image STM de Cu-TBPP déposée sur Cu(100) d'après l'article de Fujita et al (141)

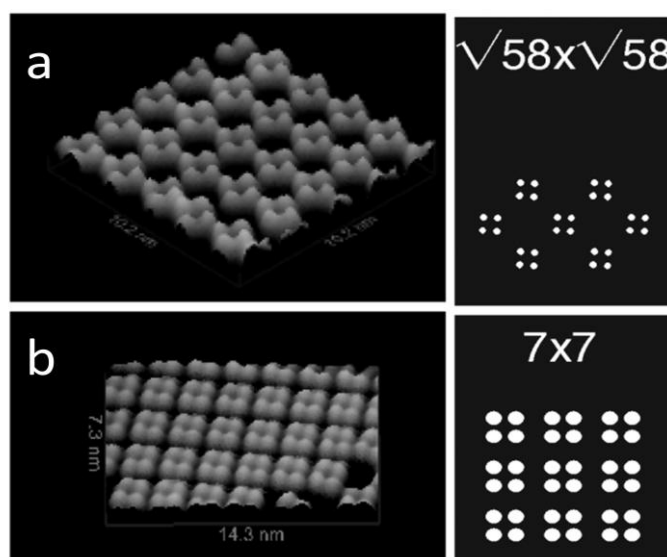


Figure 52: a) Image STM de la reconstruction $\sqrt{58} \times \sqrt{58}$ Cu-TBPP déposée sur Cu(100) ; b) Image STM de la reconstruction 7x7 Cu-TBPP déposée sur Cu(100) d'après l'article de Dong et al (142)

F. Moresco et al (143) ont présenté une étude effectuée à l'aide du code ESQC (Elastic Scattering Quantum Chemistry) de la molécule Cu-TBPP déposée sur trois plans cristallins différents de cuivre : Cu(111), Cu(100) et Cu(211). Sur la surface Cu(111), huit lobes brillants par molécule sont observés (figure 53a) alors que sur la Cu(100) (figure 53b) quatre lobes seulement apparaissent. Dans les deux cas, le macrocycle central de la molécule n'est pas visible.

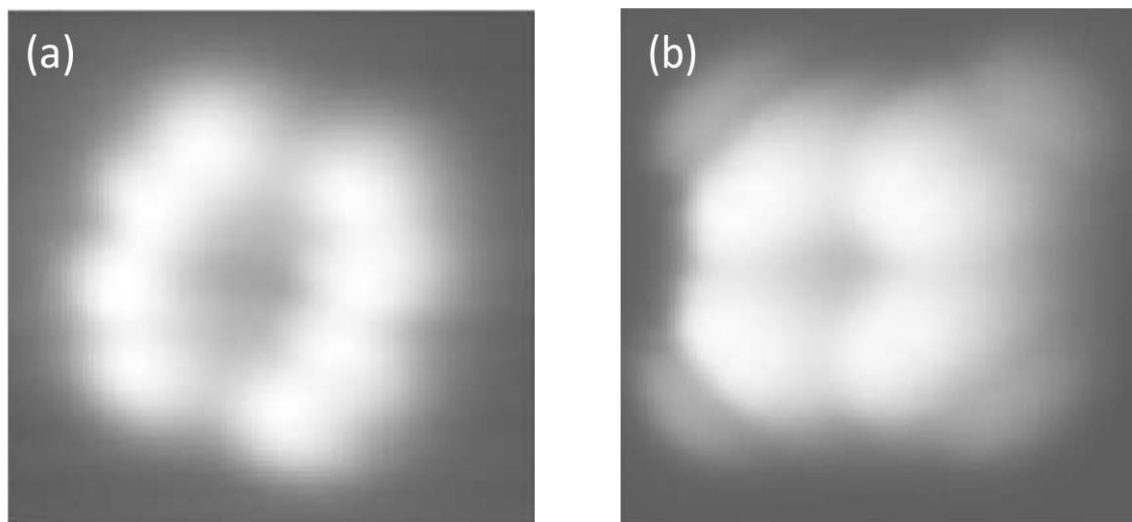


Figure 53: a) Image STM de la molécule de Cu-TBPP déposée sur Cu(111) ; b) Image STM de la molécule de Cu-TBPP déposée sur Cu(100) d'après l'article de Moresco et al (143)

Par contre sur le Cu(211), les auteurs observent deux orientations différentes : une orientation plane (figures 54a et 54b) par rapport à la direction des bords de marches alors que la deuxième est tournée d'un angle de 45° (figures 55a et 55b). Cette rotation est induite par une manipulation par la pointe STM et entraîne un changement d'orientation des groupements tert-butylphényles (TBP) ainsi que de l'intensité des lobes.

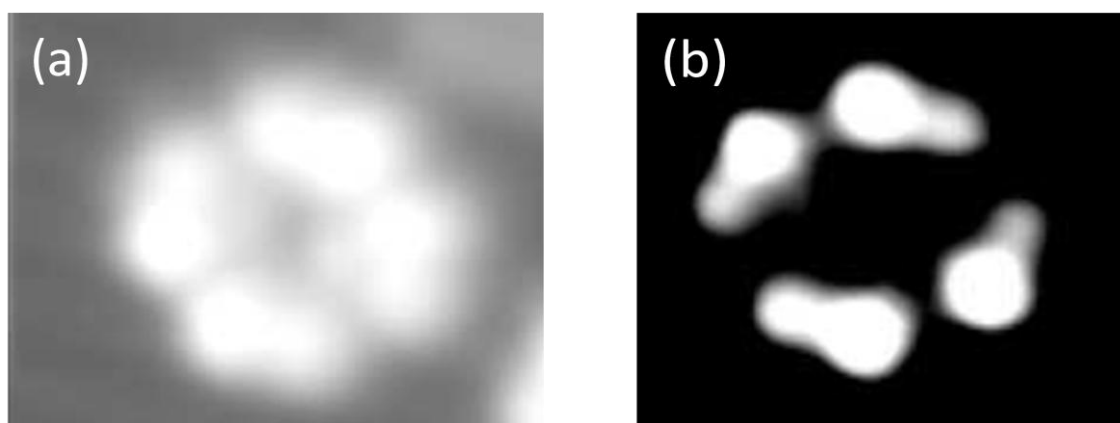


Figure 54: a) Image STM de l'orientation plane de la molécule déposée sur Cu(211) ; b) Image en augmentant le contraste d'après l'article de Moresco et al (143)

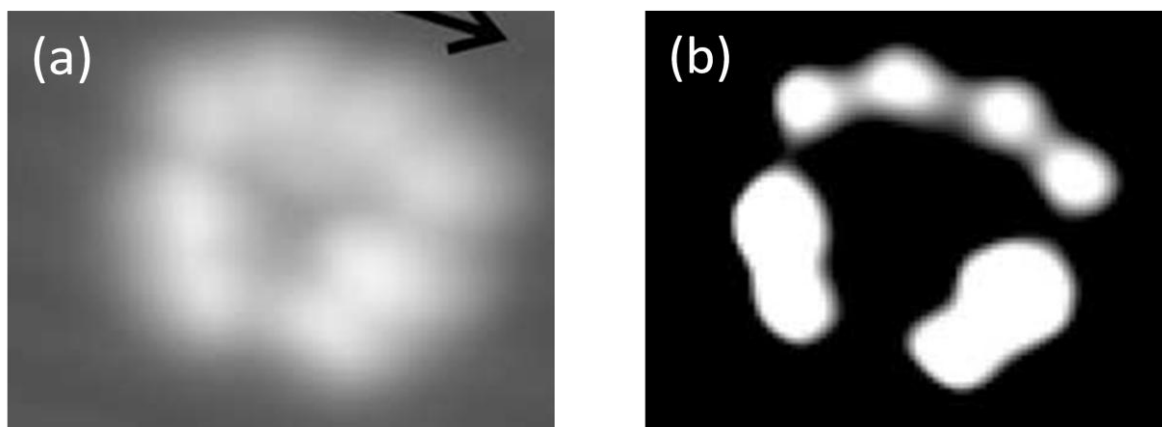


Figure 55: a) Image STM de la molécule déposée sur Cu(211) tournée de 45° ; b) Image en augmentant le contraste d'après l'article de Moresco et al (143)

Un autre exemple qui illustre la possibilité de commutation de la molécule sur une surface est présenté dans l'article de Ch. Loppacher et al ⁽¹⁴⁴⁾. Ce travail montre que la conformation de la molécule Cu-TBPP déposée sur la surface Cu(100) peut être modifiée par l'application d'une pointe AFM et en variant la distance pointe-surface (figure 56). Cette modification consiste en une rotation des groupements tert-butylphényles par rapport au plan central de la molécule.

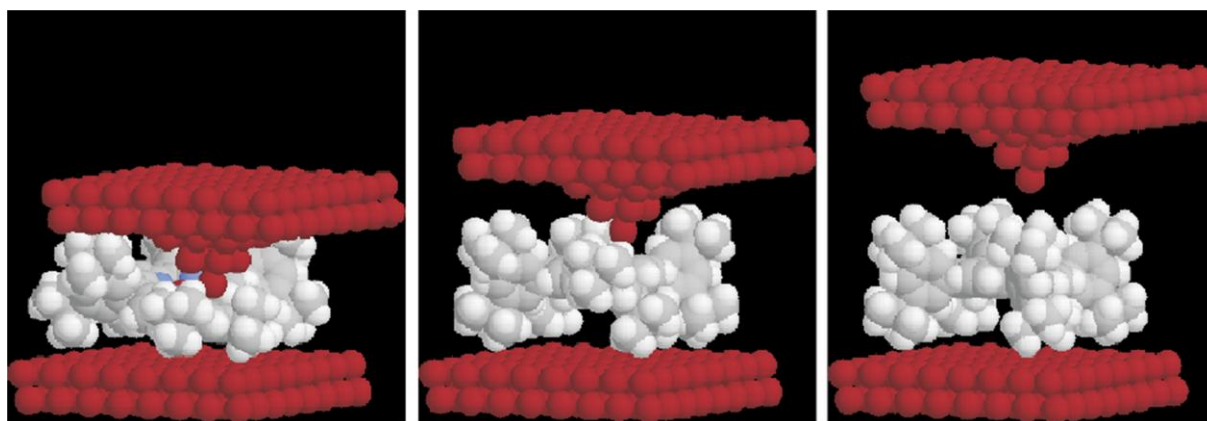


Figure 56: Images simulées présentant le changement de conformation de Cu-TBPP sur Cu(100) en fonction de la distance pointe-échantillon d'après l'article de Loppacher et al (144)

D'après les exemples précédents, le rôle joué par le plan cristallin de surface est mis en évidence. En effet, à partir du même matériau mais en changeant le plan de coupe, on peut obtenir des structures organisées complètement différentes. Cependant, il faut noter que, dans la plupart des cas, la molécule de Cu-TBPP apparaît sous forme de quatre lobes lumineux qui sont attribuées aux tert-butylphényles. Les structures obtenues sont dues à l'interaction entre la molécule et la surface et, dans tous les cas, le macrocycle central n'est pas visible. Ces études montrent également la possibilité de manipuler les cycles de la molécule en appliquant, soit la tension par une pointe STM, soit une contrainte mécanique via une pointe AFM. La rotation d'un substituant TBP de la molécule

déposée sur la surface est ainsi effectuée, ce qui peut induire un changement d'intensité au niveau des lobes.

Après avoir passé en revue quelques exemples de l'adsorption de la molécule Cu-TBPP sur des surfaces métalliques, nous allons débiter à l'étude de cette molécule sur la surface semiconductrice Si(111)-B.

IV. Cu-TBPP sur la surface de Si(111)-B

1. Observations et résultats expérimentaux

El Garah et al ont étudié pour la première fois le dépôt de la molécule Cu-TBPP sur la surface Si(111)-B⁽¹⁴⁵⁾, ils ont effectué le dépôt dans une chambre ultra vide sous une pression inférieure à 2×10^{-10} mbar et à température ambiante. Les images STM ont été acquises en mode courant constant. A grande échelle, ces images ne montrent pas d'orientation préférentielle des molécules de Cu-TBPP par rapport à la surface et aucun auto-assemblage n'a été observé (figure 57a). Par contre, elles montrent que la majorité des molécules sont composées de quatre lobes regroupés par paire et de deux lobes au centre (figure 57b). Cette conformation correspond à un abaissement de la symétrie de la molécule en conformation C_{2v} comme décrit dans la littérature^(100; 146; 147; 148). La taille latérale de la molécule mesurée sur l'image STM (figure 57b) est égale à $2,00 \pm 0,10$ nm et la taille d'un lobe est égale à $0,65 \pm 0,10$ nm, ces dimensions sont similaires à celles de la molécule en phase gaz (figure 47).

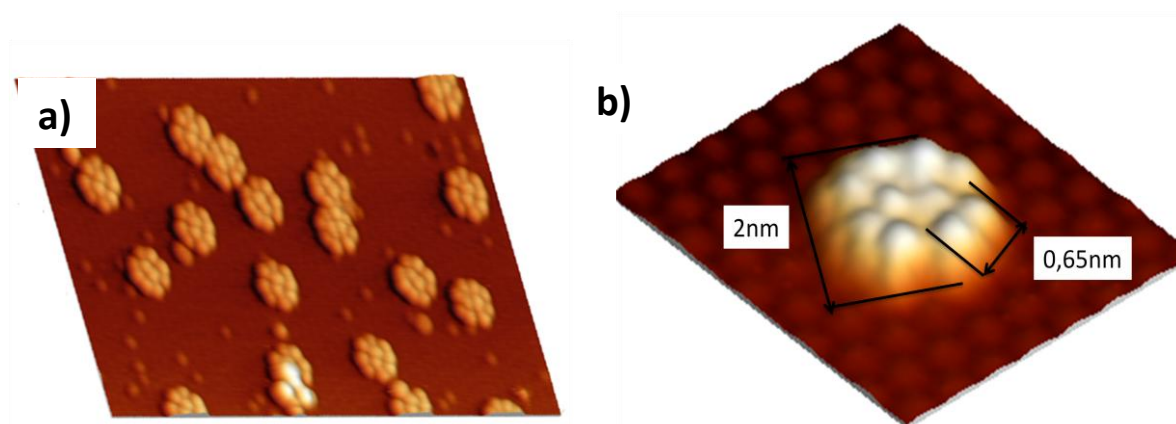


Figure 57: a) Image STM à grande échelle de Cu-TBPP déposée sur Si(111)-B ($30 \times 25 \text{ nm}^2$, $V_s = -2,1 \text{ V}$ et $I = 0,6 \text{ nA}$) ; b) Image STM d'une molécule individuelle adsorbée sur la surface Si(111)-B, ($6 \times 6 \text{ nm}^2$, $V_s = -1,9 \text{ V}$ et $I = 0,6 \text{ nA}$) (145)

D'après les études expérimentales réalisées sur métaux, les huit lobes extérieurs sont attribués aux groupements tert-butylphényles de la porphyrine et les deux lobes observés au centre peuvent être attribués au macrocycle central de la molécule. La différence d'intensité au niveau des lobes externes est expliquée par un effet topographique : les groupements TBP ont subi une légère rotation autour de la liaison C-C, ce qui a entraîné une déformation du macrocycle de la molécule qui n'est plus plane. De ce fait, les groupements pyrroles sont tiltés pour éviter la gêne stérique induite par la

rotation des groupements TBP. Les deux lobes centraux peuvent être attribués à des groupements pyrroles orientés vers le haut.

Afin d'interpréter les résultats expérimentaux et d'identifier le modèle d'adsorption, une simulation numérique du système complet (surface Si(111)-B+molécule) s'appuyant sur le code VASP a été effectuée.

2. Simulations numériques

Nous avons effectué un calcul DFT dans le cadre du code VASP, l'énergie d'échange corrélation est décrite à l'aide de la fonctionnelle proposée par Perdew, Burke et Enzerhof (PBE) en se basant sur l'approximation du gradient généralisé GGA et en utilisant les pseudopotentiels PAW (Projector Augmented Wave) dans une base d'ondes planes. L'énergie de coupure est prise à 300 eV. Un test effectué à 400 eV montre que l'énergie d'adsorption ainsi que la position verticale de la molécule par rapport à la surface ont été modifiés et présentant un écart de 0.003 eV pour l'énergie d'adsorption et de 3×10^{-2} Å pour la position verticale de la molécule. Pour décrire la zone de Brillouin, nous avons pris un seul point k, le point Γ , en raison de la grande taille de la cellule de calcul ($26.8 \text{ Å} \times 26.8 \text{ Å} \times 30 \text{ Å}$). La structure est relaxée jusqu'à ce que la résultante des forces appliquée sur chaque atome soit inférieure à 0.05 eV/Å^{-1} . L'approche semi empirique proposée par Grimme a été introduite dans le but de tenir compte des interactions de type Van der Waals.

La cellule de calcul est constituée de cinq couches de silicium. Les atomes de bore occupent la position S_5 au dessous des adatoms et une couche d'hydrogène sature les liaisons arrières de la surface. Nous avons relaxé la molécule ainsi que les trois premières couches de silicium, le reste est maintenu fixe⁽¹⁴⁹⁾.

a. Etudes structurale et énergétique

La molécule de Cu-TBPP en phase gaz utilisée dans les calculs est présentée sur la figure 58, les groupements tert-butylphényles TBP sont orientés perpendiculairement au macrocycle central de la molécule du fait de l'encombrement stérique entre les groupements méthyles des TBP et les atomes d'hydrogène des pyrroles. Les angles de déformations de la porphyrine optimisée après relaxation dans le vide sont $\theta=82^\circ$, $\varphi=0^\circ$ et $\rho=0^\circ$ (les angles sont définis dans le chapitre 4 paragraphe II).

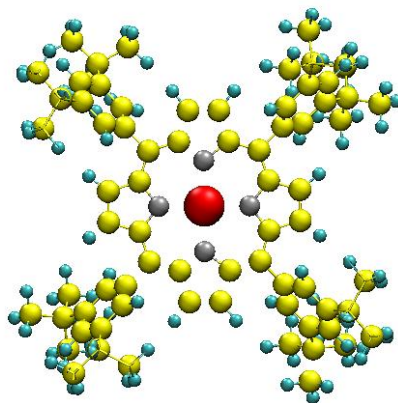
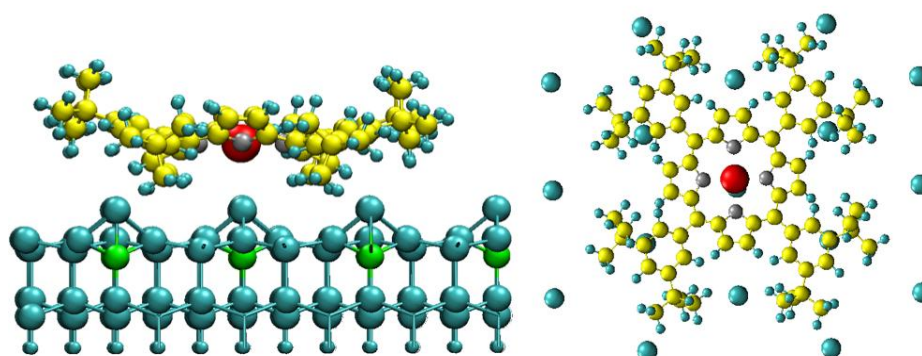


Figure 58: Modèle de la molécule Cu-TBPP en phase gaz, les cercles jaunes, gris, verts et le cercle rouge correspondent aux atomes de carbone, d'azote, d'hydrogène et de cuivre respectivement

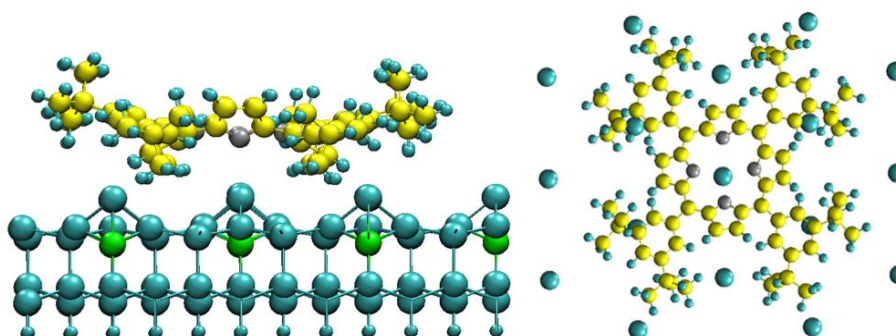
Lors de l'étude, nous considérons différents cas pour la molécule ainsi que pour la surface. En effet, nous avons étudié la molécule de porphyrine métallée (en présence de l'atome de cuivre au centre) et le cas démétallé (en absence de l'atome de cuivre au centre). La surface a été étudiée en présence et en absence d'un défaut de bore. Nous avons pris en compte le cas d'un défaut de bore car, expérimentalement, ces défauts sont souvent observés grâce au STM ⁽⁸⁵⁾. Nous avons également choisi d'étudier le cas d'une démétallation de porphyrine car ce phénomène a été observé expérimentalement dans le cas de l'adsorption de la molécule de mesotetrapyridylporphyrin noté SnTPyP sur la surface de sodium hectorite où l'atome d'étain est parti ⁽¹⁵⁰⁾.

Finalement, quatre conformations différentes de la molécule de porphyrine sur la surface Si(111)-B ont été étudiées. Ces modèles notés A1, A2, A3 et A4 sont présentés sur les figures 59a, 59b, 59c et 59d respectivement. Le modèle A1 correspond à la structure de Cu-TBPP adsorbée sur la surface parfaite sans lacune de bore, le modèle A3 présente celle adsorbée sur la surface en présence d'un défaut de bore alors que les modèles A2 et A4 montrent les conformations de la molécule démétallée de TBPP sur la surface sans et avec un défaut de bore respectivement.

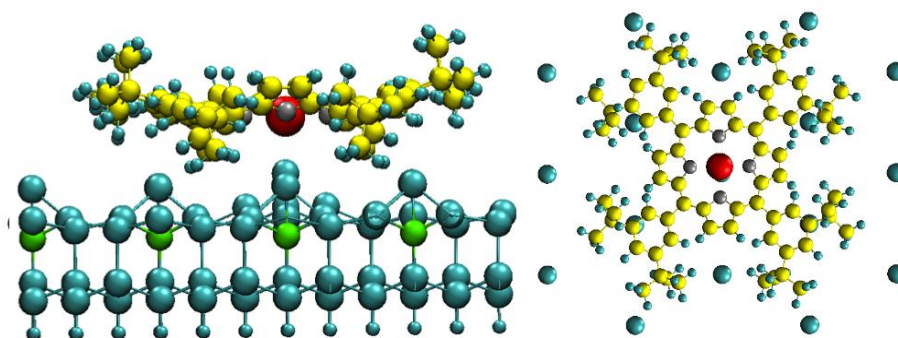
a)



b)



c)



d)

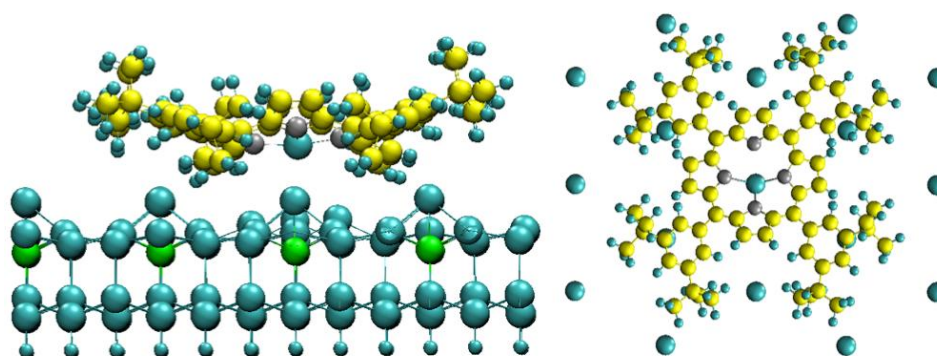


Figure 59: Vue de coté et vue de dessus des modèles relaxés : a) Modèle A1, b) Modèle A2, c) Modèle A3, d) Modèle A4

Les énergies d'adsorption ont été également déterminées pour les quatre modèles, L'énergie d'adsorption est définie comme suit : $E_{\text{adsorption}} = E_{\text{système(molécule+surface)}} - E_{\text{molécule en phase gaz}} - E_{\text{surface propre}}$. Suite à la relaxation, la position latérale de la molécule est légèrement déplacée, au maximum de 0.3 Å par rapport à la position au dessus de l'adatome. Le déplacement vertical de l'adatome de silicium localisé sous le macrocycle central par rapport aux autres adatomes est donné par la valeur de $\Delta z_{(\text{Si-Si})}$. Nous avons calculé la distance $\Delta z_{(\text{Si-C})}$ entre l'adatome de silicium situé en dessous du macrocycle central et les atomes de carbone appartenant au macrocycle. Ces résultats sont reportés dans le tableau 7 ci-dessous.

Modèle	Energie d'adsorption (eV)	$\Delta z_{(Si-Si)}$ (Å)	$\Delta z_{(Si-C)}$ (Å)
A1	-3.95	0.0	3.35
A2	-4.08	0.17	3.04
A3	-4.64	0.63	2.72
A4	-4.95	2.39	0.61

Tableau 7: Energie d'adsorption, $\Delta z_{(Si-Si)}$ et $\Delta z_{(Si-C)}$ pour les modèles relaxés

La relaxation complète du système et la connaissance de l'ensemble des positions des atomes, nous permettent également de calculer les angles de déformation de la molécule pour les quatre modèles d'adsorption. Les angles peuvent être comparés à ceux de la molécule en phase gaz. Les résultats sont présentés dans le tableau 8 suivant.

Modèle	θ (°)	φ (°)	ρ (°)
Cu-TBPP en phase gaz	82	0	0
A1	32	0	36
A2	30	0	44
A3	44	0	32
A4	45	0	46

Tableau 8: Détermination des angles de déformation (θ , φ , ρ) de la molécule en phase gaz ainsi que des différents modèles étudiés

Dans le modèle A1, la distance verticale entre l'adotome de silicium situé en dessous de la porphyrine et le macrocycle central est égale à 3.35 Å. Pour s'adapter à l'adsorption de la molécule Cu-TBPP sur la surface Si(111)-B, la rotation des groupements tert-butylphényles est passé de 82° en phase gaz à 32° sur la surface, tandis que l'angle φ reste nul et l'angle d'inclinaison des pyrroles ρ est tourné de 36°.

Dans le cas où la molécule est démétallée, c'est-à-dire le modèle A2, la rotation des groupements TBP décroît comme dans le modèle A1. L'angle d'inclinaison des pyrroles ρ croît, avec une valeur de 44°, alors que l'angle φ reste toujours égale à 0°. Cependant, l'énergie d'adsorption décroît à $E = -4.08$ eV par rapport au modèle A1 et la distance verticale $\Delta z_{(Si-C)}$ de 3.04 Å décroît entre l'adotome de silicium et les atomes de carbone du macrocycle. Le macrocycle central s'est donc déplacé vers la surface.

Pour le modèle A3, l'énergie d'adsorption est égale à -4,64 eV et la distance $\Delta z_{(Si-C)}$ décroît à 2,72 Å du fait du déplacement de l'adatome de silicium situé en dessous du macrocycle central. La rotation des groupements TBP augmente via l'angle θ ainsi que l'angle ρ d'inclinaison des pyrroles.

Dans le modèle A4, qui présente une structure contenant un défaut de bore et une molécule Cu-TBPP démétallée avant adsorption, la distance entre l'adatome de silicium en dessous de la molécule et le macrocycle central $\Delta z_{(Si-C)}$ est 0,61 Å et l'énergie d'adsorption décroît à -4,95 eV. Dans ce cas particulier, l'adatome de silicium est beaucoup plus proche du centre du macrocycle central de la molécule de porphyrine que de la surface de SiB. L'adatome de silicium semble avoir été capturé par la molécule. La distance Si-N est égale à 1.90 Å ce qui correspond à une liaison Si-N. L'angle θ est égal à 45°, ρ à 46° et φ toujours à 0°.

A partir de cette étude énergétique, nous remarquons que les énergies des modèles présentant une lacune de bore sont plus stables que ceux sans lacune. En effet, en présence d'un défaut de bore, la liaison pendante de l'adatome de silicium n'est pas dépeuplée ce qui favorise les interactions molécule-substrat. Cependant, pour le même type de surface, l'énergie d'adsorption est plus importante pour la molécule TBPP que pour la Cu-TBPP.

En raison de la prise en compte des interactions de Van der Waals, les angles θ et ρ sont plus importants dans notre étude que les valeurs obtenues dans une étude antérieure menée sur cette même conformation C2v (145). La variation de l'angle ρ est plus importante pour la TBPP que pour la Cu-TBPP, ce qui s'explique probablement par l'effet de démetallisation qui permet plus de flexibilité au macrocycle central. L'angle φ est toujours égale à 0°, nous pouvons donc supposer qu'il n'y a pas de rotation du macrocycle central par rapport à la surface Si(111)-B.

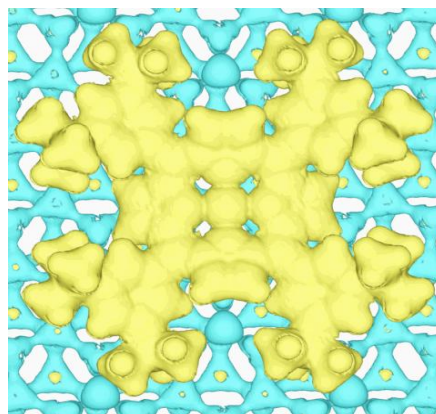
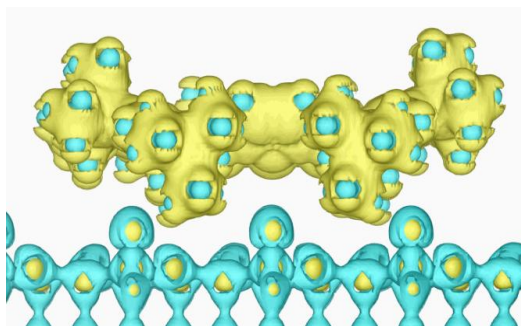
Dans les différents modèles étudiés, les énergies d'adsorption sont importantes, ce qui s'explique par la prise en compte des interactions de type Van der Waals. Le terme correctif proposé par Grimme est un terme additif à l'énergie calculée par DFT, donc plus le nombre d'atomes en interaction est grand, plus le terme additif sera grand. La molécule de TBPP présente un grand nombre d'atomes qui vont interagir avec les atomes de la surface, ce qui va décroître fortement les énergies d'adsorption. La distance entre le macrocycle central et l'adatome de silicium ainsi que les angles de déformation θ , ρ et φ jouent un rôle majeur dans la stabilisation du système. Dans le cas du modèle A4, les simulations théoriques ont montré la possible capture de l'adatome de silicium situé en dessous du macrocycle central de la molécule. Dans le but de mieux comprendre les interactions entre la molécule et le substrat, une étude électronique (transfert de charge, Laplacien) a été effectuée pour les quatre modèles d'adsorption. Nous avons également effectué des calculs d'image STM afin d'étudier l'influence possible de ces différentes conformations sur les images STM expérimentales.

b. Etude électronique et calcul d'images STM

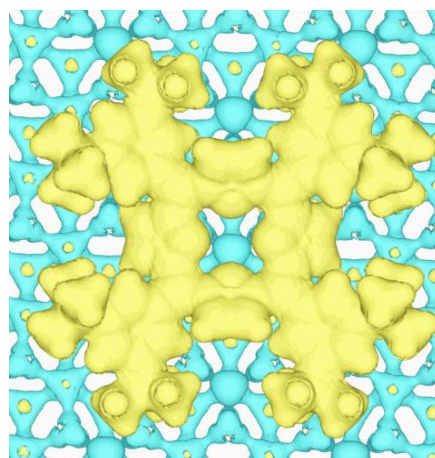
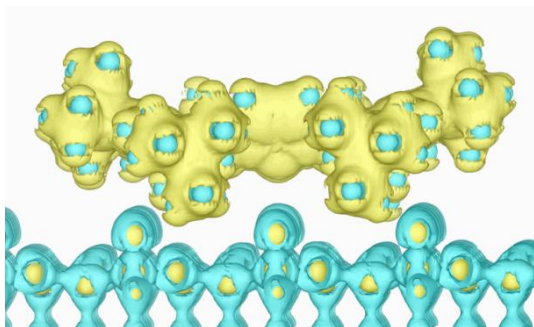
La caractérisation des interactions entre la molécule et la surface est décrite en utilisant l'approche proposée par Bader⁽⁷⁰⁾. Dans le cadre de cette théorie la présence d'une liaison est mise en évidence par le calcul du Laplacien de la densité de charge $\rho(r)$ entre les atomes formant cette liaison. La variation de la densité de charge est donnée par le Laplacien $\nabla^2(\rho)$. Dans les régions où $\nabla^2(\rho)$ est négative, la densité électronique est partagée entre les deux atomes considérés et une liaison existe (covalente, ionique) entre ces atomes alors que si $\nabla^2(\rho)$ est positive, aucun partage de charge ne

peut avoir lieu et la liaison est plutôt de nature électrostatique ou de type Van der Waals entre les atomes considérés. Dans la suite, nous présentons les cartes 3D du Laplacien de charge pour chaque modèle étudié avec le même code de couleur (figures 60a, 60b, 60c et 60d), $\nabla^2(\rho) < 0$: bleu (la valeur d'iso densité de surface est égale à $-0.5 \text{ e-}\text{\AA}^{-5}$), $\nabla^2(\rho) > 0$: jaune (la valeur d'iso densité de surface est égale à $+0.5 \text{ e-}\text{\AA}^{-5}$).

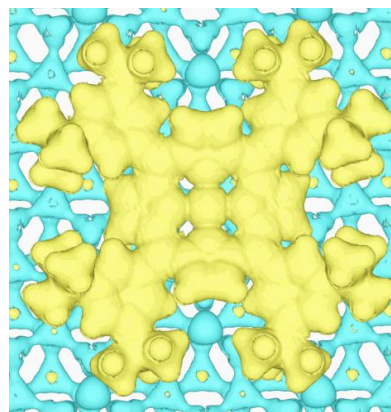
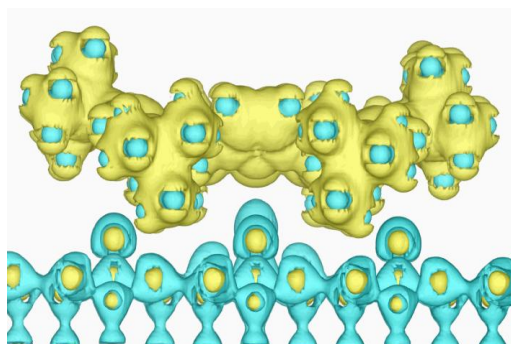
a)



b)



c)



d)

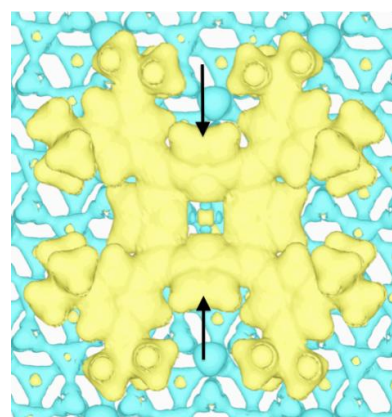
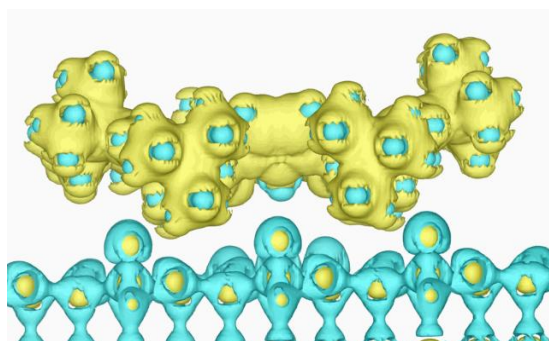


Figure 60: Vue de coté et vue de dessus de la représentation du Laplacien de $\rho(r)$ en 3D, a) Modèle A1 ; b) Modèle A2 ; c) Modèle A3 et d) Modèle A4

Dans le modèle A1 (figure 60a), les liaisons entre les atomes dans le substrat sont parfaitement visibles. Ainsi, la molécule Cu-TBPP présente une densité de charge entourant les interactions intramoléculaires. Cependant, aucun partage de densité de charge entre la molécule et la surface n'a été observé. Le calcul du transfert de charge entre la molécule et la surface est égal à 0.17 électrons noté 0.17 e ce qui montre que la molécule a légèrement gagné en charge.

Pour le modèle A2 (figure 60b), en absence de l'atome de cuivre au centre du macrocycle central de la molécule, le même comportement que dans le modèle A1 a été observé pour le substrat ainsi que pour la molécule. Le transfert de charge entre le substrat et la molécule a augmenté à 0.43 e mais sans partage de densité de charge entre les deux.

Dans le modèle A3 (figure 60c), nous sommes en présence d'une lacune de bore et la molécule TBPP possède un atome de cuivre. Ce modèle présente une grande similarité avec le modèle A1. La

présence d'un défaut est illustrée par l'importance de l'extension spatiale des interactions partagées entre l'adotome de silicium la molécule. Nous observons une densité de charge partagée entre les différents atomes de la molécule Cu-TBPP. Par contre, aucune densité de charge partagée entre la molécule et la surface n'a été observée malgré la présence d'un transfert de charge du substrat vers la molécule d'une valeur de 0.19 e.

Finalement pour le modèle A4 en présence d'une lacune de bore et en absence de l'atome de cuivre, la figure 60d montre que les régions bleues observées au centre du macrocycle central proviennent de la densité électronique partagée entre les quatre atomes d'azote et l'adotome de silicium capturé. Afin de caractériser cette densité électronique partagée entre la molécule TBPP, l'adotome de silicium et la surface, une représentation du Laplacien de la densité de charge $\rho(r)$ en 2D a été effectuée et présentée sur la figure 61 : un plan de coupe est pris dans la direction des flèches noires présentées sur la figure 60d. Le Laplacien est négatif pour toutes les liaisons Si-N alors qu'il est positif entre la molécule TBPP et la surface puisqu'il n'y a pas partage de densité de charge entre les deux.

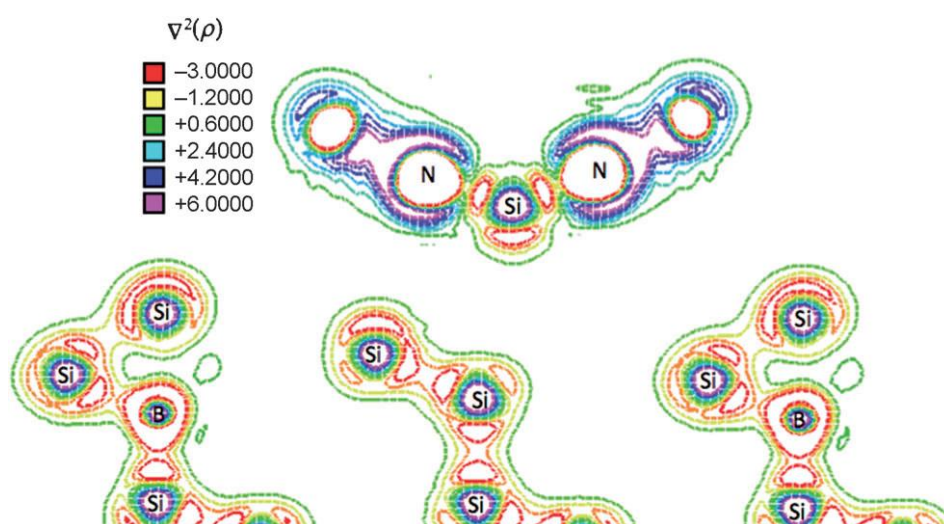


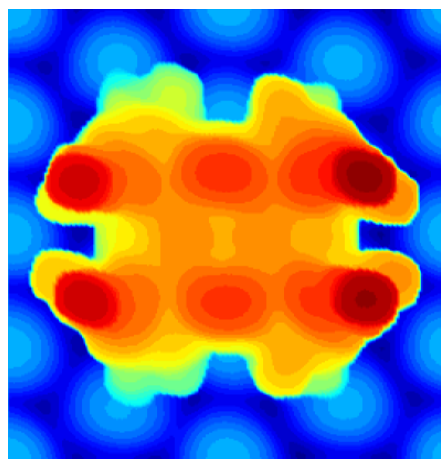
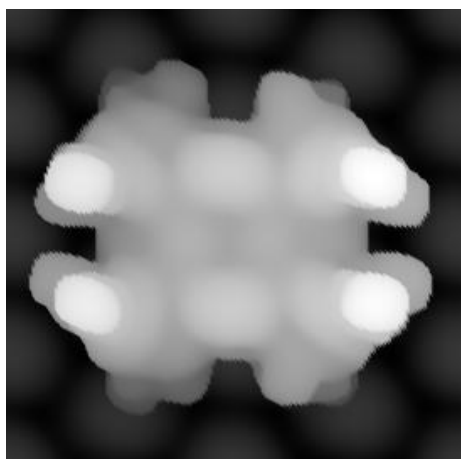
Figure 61: Représentation du Laplacien de $\rho(r)$ en 2D du modèle A4 (entre -3.0 et 6.0 e-Å⁻⁵), le plan de coupe est pris dans la direction des flèches noires présentées sur la figure 60d

Du fait de la capture de l'atome de silicium par la molécule de TBPP, nous pourrions nous attendre à un gain de charge net de quatre électrons par la molécule. Cette charge correspondrait à la charge de valence de l'atome de silicium capturé. Cependant le transfert de charge calculé dans le schéma de Bader vers la molécule est seulement égal à 2.9 e. Pour justifier cette différence, nous devons nous intéresser au rôle de la lacune de silicium créée dans la surface de Si(111)-B. En effet, le silicium capturé induit une lacune dans le substrat qui est réactive et riche en liaisons pendantes. Elle attire donc les charges électroniques délocalisées entre la molécule et la surface, en particulier une partie de la charge provenant du silicium capturé (1.1 e). La réorganisation de ces charges permet ainsi à la molécule de conserver un gain net de 2.9 e sur les 4 e disponibles. Toutes ces informations confirment que l'adotome de silicium situé sous la porphyrine est capturé par la molécule de TBPP.

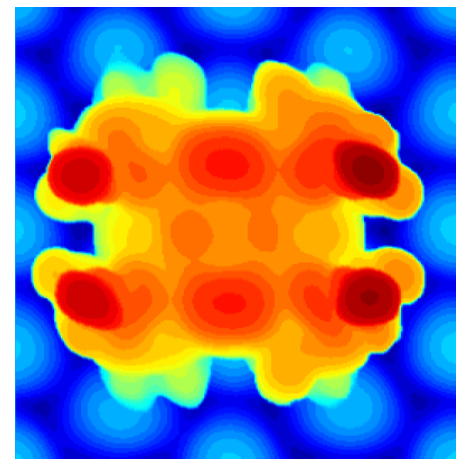
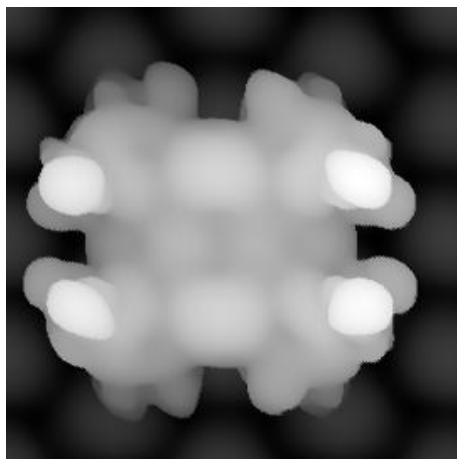
En conclusion de cette étude, nous avons montré qu'aucune densité de charge n'est partagée entre la molécule et la surface pour tous les modèles étudiés, malgré la présence d'un transfert de charge vers la molécule. A partir des résultats théoriques, il n'y a pas formation d'une liaison chimique entre le substrat Si(111)-B et la molécule de porphyrine. L'interaction mise en jeu entre la molécule et la surface pourrait être due soit à des interactions de type Van der Waals soit des interactions électrostatiques.

Nous avons poursuivi l'étude des molécules de Cu-TBPP et TBPP sur la surface Si(111)-B en présence et en absence d'un défaut de bore par le calcul des images STM simulées (LDOS) dans le cadre de l'approximation de Tersoff-Hamann. Les images LDOS sont intégrées dans la fenêtre énergétique entre l'énergie de Fermi E_F et $(E_F - 2 \text{ eV})$. Cette fenêtre énergétique est similaire à la tension de polarisation rapportée dans les images STM obtenues par El Garah et al ⁽¹⁴⁵⁾. Les images LDOS sont présentées sur les figures 62a, 62b, 62c et 62d. Afin de renforcer le contraste sur les images LDOS calculées, des images en fausse couleur ont également été réalisées, la couleur étant fonction de l'intensité locale.

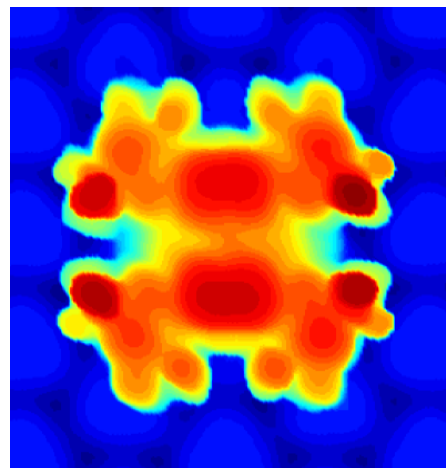
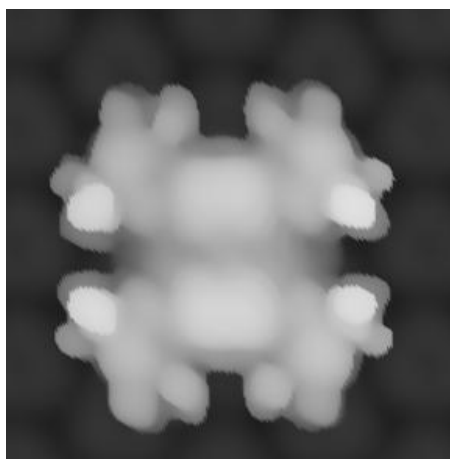
a)



b)



c)



d)

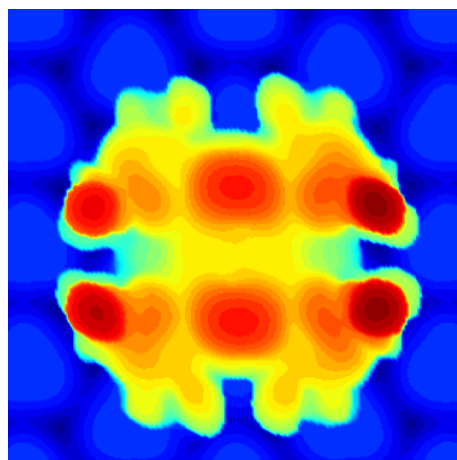
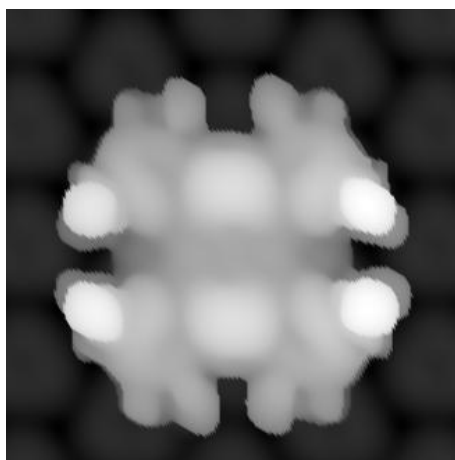


Figure 62: Images LDOS simulées (en noir et blanc et en couleur) ($eV_s = -2.0$ eV), a) modèle A1 ; b) modèle A2 ; c) modèle A3 et d) modèle A4

Dans toutes les images STM calculées, les groupements tert-butylphényles sont identifiés par quatre lobes, chacun présentant deux taches d'intensité différente. Les protrusions qui ont une intensité plus importante proviennent des groupements TBP qui sont orientés vers le haut alors que celles qui ont une intensité plus faible proviennent des groupements TBP qui sont dirigés vers la surface. Finalement, il n'y a pas ou peu de différences visibles sur les lobes liés aux groupements tert-butylphényles entre les modèles. Les quelques différences observables ne concernent que le cycle central.

Dans le modèle A1, c'est-à-dire la figure 62a les deux pyrroles inclinés vers le haut sont visibles alors que ceux orientés vers le bas sont difficilement observables. Enfin, l'atome de cuivre situé au centre du macrocycle central n'est pas visible sur les images LDOS simulées.

Pour le modèle A2 (figure 62b), la molécule de TBPP présente un comportement similaire au modèle A1. Cependant, le centre de la molécule présente une légère différence due probablement à l'absence du métal (Cu). Les deux pyrroles inclinés vers le haut ont une extension spatiale plus large ainsi que ceux orientés vers le bas qui sont légèrement plus visibles.

Dans le modèle A3 (figure 62c), les deux pyrroles inclinés vers le haut sont encore observables en raison de la présence des deux protrusions, contrairement aux cycles orientés vers le bas. Malgré la présence de l'atome de cuivre, aucune densité de charge ne permet de l'observer.

Finalement, pour le modèle A4 (figure 62d), l'image LDOS montre deux larges protrusions symétriques qui ont la dimension et l'intensité des cycles pyrroles inclinés vers le haut dans le macrocycle central. Les pyrroles qui sont orientés vers la surface ne sont pas visibles sur l'image LDOS, même le silicium capturé n'a pas induit une variation d'intensité au centre de la molécule. Nous supposons que la position du silicium capturé, situé sous le macrocycle central, ne permet pas d'obtenir une variation significative de l'intensité, sa contribution étant occultée par la contribution des états pleins de l'ensemble des atomes constituant la molécule TBPP.

Une comparaison des images simulées LDOS avec les images STM expérimentales (figure 57) montre une grande similarité. Sur les images expérimentales, la molécule Cu-TBPP comporte quatre lobes regroupés par paire d'intensités différentes et entourant deux protrusions centrales. Dans les modèles théoriques représentés en noir et blanc ou en couleur, les groupements TBP sont représentés par quatre lobes également regroupés par paire avec des intensités différentes. Dans tous les modèles, comme sur les images STM expérimentales, deux protubérances sont visibles au niveau du macrocycle central. Les deux lobes les plus brillants sont liés aux cycles pyrroles qui sont orientés vers le haut. Les deux pyrroles vers le bas donnent une intensité trop faible pour pouvoir être mise en évidence dans les observations STM expérimentales compte tenu de la courbure de la pointe STM et la distance pointe échantillon. La présence ou l'absence de l'atome de cuivre n'est pas ou peu visible sur les images STM calculées en accord avec les images expérimentales.

3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'adsorption d'une molécule unique de la famille des porphyrines sur une surface semiconductrice Si(111)-B. L'approche théorique nous a permis d'acquérir une meilleure compréhension de la structure électronique des molécules Cu-TBPP et TBPP déposées sur la surface Si-B avec et sans défaut de bore. Le calcul du Laplacien de la densité de charge $\nabla^2(\rho)$ nous a aidé à caractériser le type d'interaction entre la molécule et le substrat. Les interactions entre la molécule et le substrat sont du type Van der Waals ou électrostatique. Aucune liaison covalente n'a été mise en évidence. De plus, les calculs montrent la possibilité de capturer l'atome de silicium situé sous le macrocycle central par une molécule démetallée. Ainsi, la prise en compte des interactions de Van der Waals par un terme correctif proposé par Grimme est nécessaire.

Nous avons montré que :

- ✓ **Type des interactions** : Les interactions entre la molécule et le substrat sont de type Van der Waals ou électrostatique. Aucune liaison covalente entre la molécule et le substrat n'a été mise en évidence.
- ✓ **Importance du terme correctif** : La prise en compte des interactions de Van der Waals via un terme correctif proposé par Grimme est nécessaire pour ce type d'étude. Ainsi, comme la molécule présente un grand nombre d'atomes qui sont en interaction avec les atomes de la surface, nous obtenons des énergies d'adsorption importantes.
- ✓ **Capture de silicium** : il a été possible d'observer une capture de l'adatome de silicium situé sous le macrocycle central pour une molécule démétaillée dans le cas de la présence d'un défaut de bore.
- ✓ **Images STM calculées** : Les images STM simulées sont semblables à celles obtenues expérimentalement ⁽¹⁴⁵⁾. Ces images montrent que ni la capture de l'adatome de silicium, ni la présence d'un défaut de bore, ni l'absence de l'adatome de cuivre ne permettent de mettre en évidence des différences significatives.
- ✓ **Perspective** : Afin d'observer de possibles différences dans les images STM expérimentales, il est nécessaire d'effectuer une étude en faisant varier la tension de polarisation.

Chapitre 5

Etude de l'adsorption d'une molécule de la famille des phtalocyanines sur SiB

Sommaire

I.	Introduction.....	104
II.	Etude de l'adsorption de la molécule de H ₂ Pc sur la surface de SiC : Etude DFT.....	104
II.	Etude de l'adsorption de molécules de H ₂ Pc et CuPc sur la surface de 6H-SiC(0001) notée SiC: Etude DFT-D.....	106
1.	Etude de l'adsorption de la molécule de H ₂ Pc sur la surface SiC 3x3 :	107
a.	Etude de l'adsorption de la molécule de H ₂ Pc sur SiC 3x3 : petite cellule	107
b.	Comparaison avec les résultats publiés	107
c.	Etude de l'adsorption de la molécule de H ₂ Pc sur la surface SiC : grande cellule	108
d.	Comparaison entre grande et petite cellule de SiC(0001)	110
2.	Etude de l'adsorption de molécules de CuPc sur SiC 3x3.....	111
3.	Comparaison entre l'adsorption des molécules H ₂ Pc et CuPc sur la surface de SiC 3x3	111
IV.	Etude de l'adsorption de molécules de H ₂ Pc et CuPc sur la surface de Si(111) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-B notée Si(111)-B: Etude DFT-D.....	112
1.	Etude de l'adsorption de molécules de H ₂ Pc sur la surface Si(111)-B	113
a.	H ₂ Pc sur SiB sans défaut de bore.....	113
b.	H ₂ Pc sur Si(111)-B en présence d'un défaut de bore	114
c.	H ₂ Pc sur Si(111)-B en présence de deux défauts de bore	115
d.	Comparaisons	116
2.	Etude de l'adsorption de molécules de CuPc sur la surface Si(111)-B	117
a.	CuPc sur Si(111)-B sans défaut de bore	117
b.	CuPc sur Si(111)-B en présence d'un défaut de bore	118
c.	CuPc sur Si(111)-B en présence de deux défauts de bore.....	118
d.	Comparaisons	119
V.	Conclusion	120

I. Introduction

La molécule de phtalocyanine (notées H_2Pc), de formule chimique $C_{32}H_{18}N_8$ (figure 63a), est une molécule organique présentant plusieurs applications dans différents domaines tels que les colorants ^(151; 152), les diodes électroluminescentes ⁽¹⁵³⁾, les panneaux solaires ⁽¹³⁾, les transistors à effet de champs ⁽¹⁵⁴⁾. Il existe des dérivés de la phtalocyanine dans lesquels le cycle central polyaromatique peut être lié à un métal de transition (MPc) (figure 63b). Les molécules de phtalocyanine métallées sont des pigments ayant des propriétés intéressantes : ce sont des semi conducteurs organiques qui pourraient avoir des applications en optoélectronique ⁽¹⁵⁵⁾. Ces molécules peuvent former des films minces ordonnés assurant, par exemple, une photoconductivité ⁽¹³⁾. Ces molécules ont déjà été absorbées sur plusieurs substrats, comme par exemple, les polymères ⁽¹⁵⁶⁾, le silicium ^(157; 158), l'or ⁽¹⁵⁹⁾, l'argent ⁽¹⁶⁰⁾.

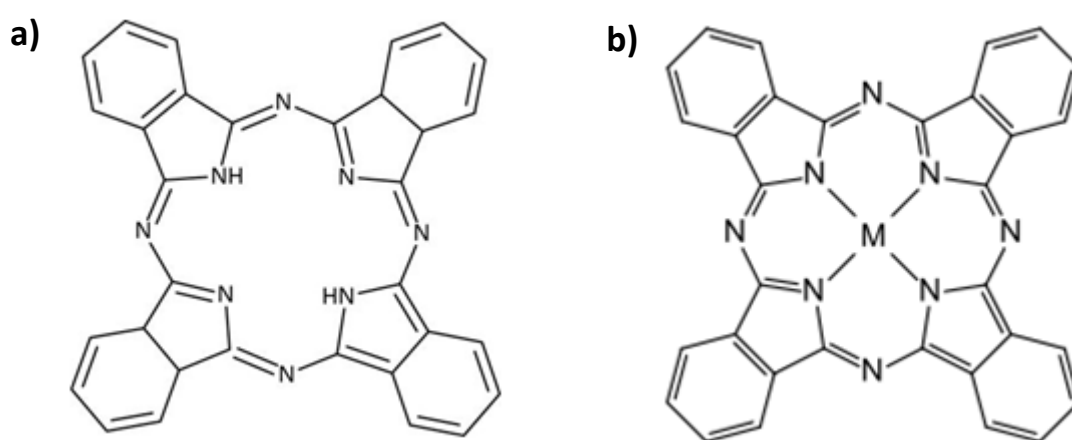


Figure 63: Structure atomique d'une molécule de phtalocyanine : a) Hydrogénée (H_2Pc) ; b) métallée (MPc)

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'adsorption de deux molécules : la molécule de phtalocyanine hydrogénée (H_2Pc) et une molécule métallée (CuPc) qui seront adsorbées sur la surface de Si(111)-B et sur la surface de 6H-SiC(0001)3 x 3. La molécule de H_2Pc sur SiC a déjà été étudiée expérimentalement dans le groupe de G. Dujardin et A. Mayne à Orsay, et théoriquement au sein de notre équipe ⁽¹⁶¹⁾. La surface de SiC, comporte des adatoms en surface comme dans le cas de la surface de Si(111)-B, ces deux surfaces présentent, ainsi, une structure atomique similaire. Nous avons étudié l'adsorption de ces deux molécules sur ces deux surfaces dans le but de comparer les mécanismes d'adsorption.

II. Etude de l'adsorption de la molécule de H_2Pc sur la surface de SiC : Etude DFT

La molécule de H_2Pc , sur la surface de 6H-SiC(0001) 3x3, a déjà été étudiée expérimentalement et théoriquement dans l'article ⁽¹⁶¹⁾. La molécule a été déposée à température ambiante sur le substrat de SiC(0001) 3x3. L'image STM obtenue (figure 64a) montre différentes orientations possibles de la molécule. La différence d'intensité observée sur les images STM est expliquée, soit par la présence

de défauts dans la surface, soit par des modifications structurales de la reconstruction de surface. Ces observations STM ont été complétées par une étude DFT dans le but d'expliquer le mécanisme d'adsorption. Les calculs DFT montrent la présence de deux liaisons entre les adatoms du substrat et les atomes d'azote de la molécule (figure 64b). A partir de ces résultats, un mécanisme d'adsorption a été proposé : la molécule de H_2Pc s'adsorbe sur la surface de SiC via un mécanisme de cycloaddition. La réaction de cycloaddition conduit à un réarrangement des liaisons pour donner un système neutre tout en conservant l'aromaticité du macrocycle. Les adatoms de silicium possèdent des liaisons pendantes occupées par un électron libre sur chaque adatome. Cela permet aux deux adatoms, séparés d'une distance de 9.29 Å, de participer à la formation de liaison avec des atomes d'azote de la molécule de H_2Pc , séparés d'une distance de 6.71 Å. Le mécanisme d'adsorption est présenté sur la figure 64c : il s'agit tout d'abord de la formation d'une liaison chimique entre l'adatome de silicium et un atome d'azote qui nécessite une ouverture d'une double liaison C=N. Nous pouvons noter que ce mécanisme d'adsorption peut être associé à la formation simultanée des deux liaisons Si-N ou à la formation d'une liaison puis de l'autre. Ce mécanisme entraîne un réarrangement des charges au niveau de la molécule et permet au deuxième atome d'azote de former une deuxième liaison chimique avec un autre adatome de silicium. Ainsi, les distances entre les atomes d'azote (N1 et N2) et les adatoms de silicium sont modifiées pour permettre la formation des deux liaisons molécules-substrat : la distance entre N1 et N2 est passée de 6.71 Å à 7.16 Å alors que la distance entre les deux adatoms de silicium a été contractée de 9.29 Å à 8.85 Å. La longueur des liaisons entre les adatoms de silicium et l'atome d'azote est de 1.88 Å.

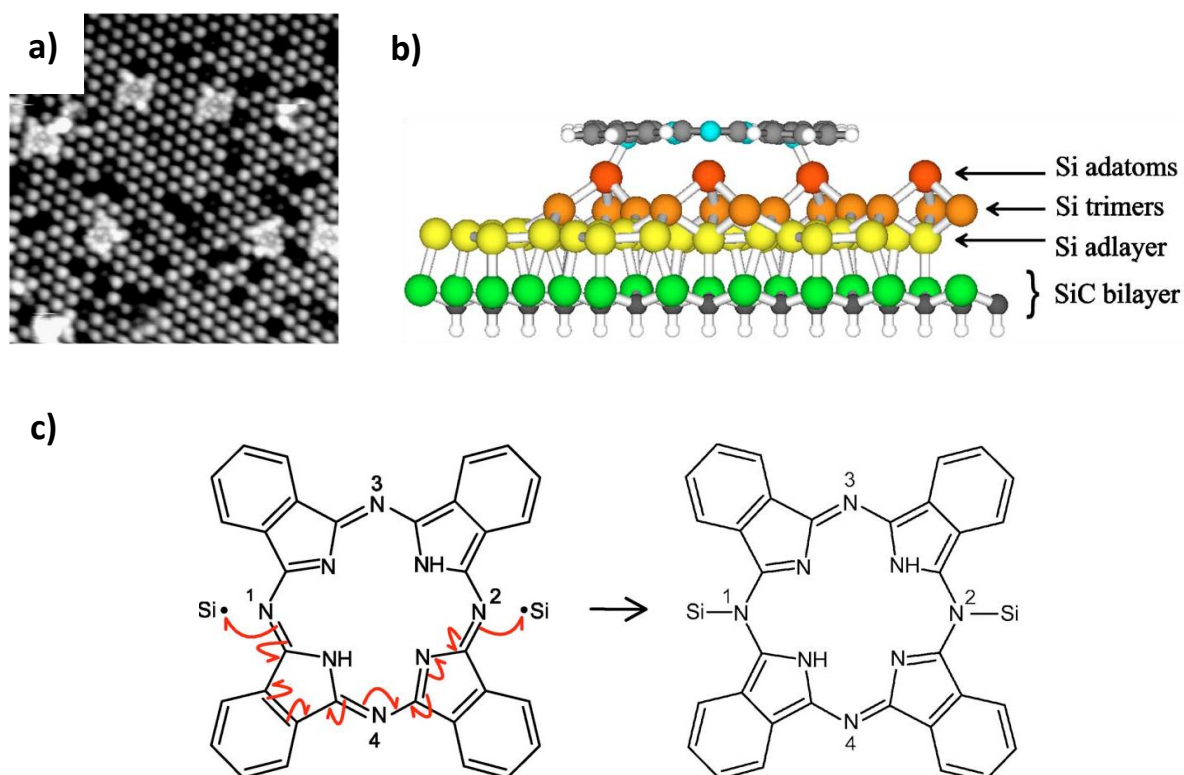


Figure 64: a) Image STM de l'adsorption de molécule de H_2Pc sur la surface de 6H-SiC(0001) 3x3 (20x20 nm², V=-2 V, I=0.3 nA) ; b) Vue de coté de la configuration optimisée du système ; c) Mécanisme d'adsorption de la molécule de H_2Pc sur la surface de SiC ; les cercles rouges, orange, jaune et verts présentent les atomes de silicium tandis que les cercles bleus, gris et blancs présentent les atomes d'azotes, carbone et hydrogène respectivement d'après la référence (161).

Les calculs DFT réalisés dans l'étude précédente ⁽¹⁶¹⁾ ont été effectués dans le cadre de l'approximation GGA. Dans de cette thèse, j'ai complété ces calculs en tenant compte du terme dispersif de Grimme c'est-à-dire en GGA+D. Dans le but de comparer le mécanisme d'adsorption des molécules de H₂Pc et de CuPc, nous avons considéré deux surfaces : la surface de 6H-SiC(0001) 3x3 et la surface de Si(111) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-B.

Nous avons effectué les calculs DFT-D dans le cadre du code VASP, l'énergie d'échange corrélation est décrite à l'aide de la fonctionnelle proposée par Perdew, Burke et Enzerhof (PBE) en se basant sur l'approximation du gradient généralisé (GGA) et en utilisant les pseudopotentiels PAW (Projector Augmented Wave) dans une base d'ondes planes. L'énergie de coupure est prise à 400 eV. Pour décrire la zone de Brillouin, nous avons pris un seul point k, le point Γ , en raison de la grande taille de la cellule de calcul (20.8 Å x 16 Å x 20 Å). La structure est relaxée jusqu'à ce que la résultante des forces appliquées sur chaque atome soit inférieure à 0.04 eV/Å⁻¹. L'approche semi empirique proposée par Grimme a été introduite dans le but de tenir compte des interactions dispersives de type Van der Waals.

III. Etude de l'adsorption de molécules de H₂Pc et CuPc sur la surface de 6H-SiC(0001) notée SiC: Etude DFT-D

Nous avons, tout d'abord, étudié l'adsorption, sur la surface 6H-SiC(0001) 3x3 (figure 65c), de deux molécules de phtalocyanine, une molécule hydrogénée noté H₂Pc (figure 65a) et une molécule métallée au cuivre notée CuPc (figure 65b).

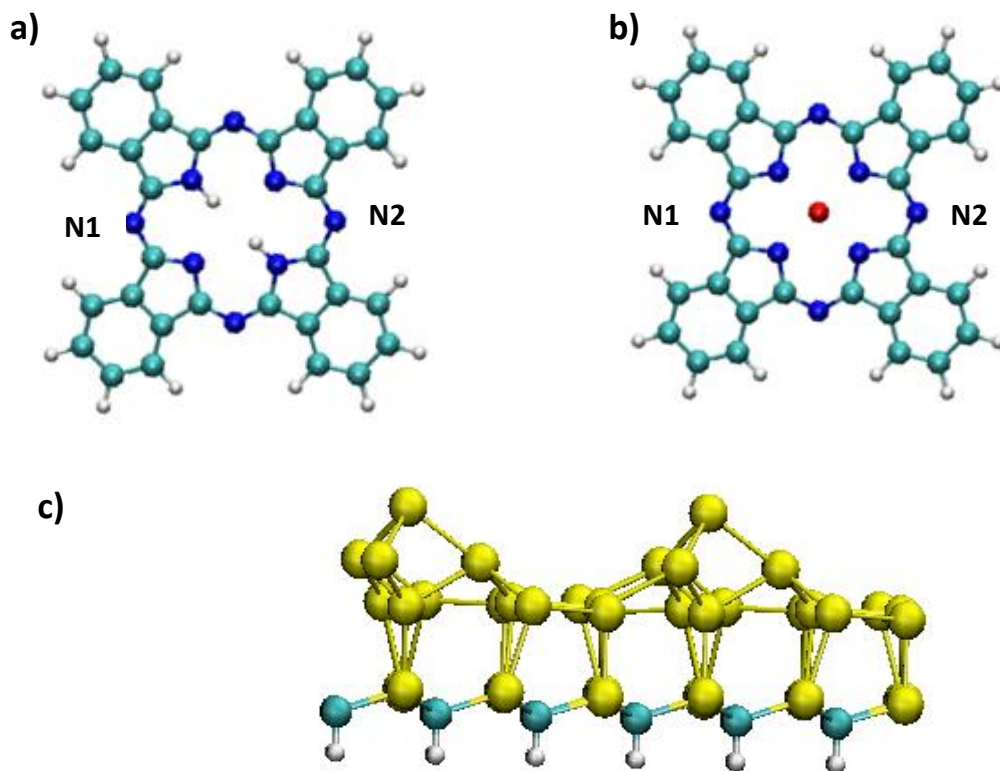


Figure 65: Structures atomiques des molécules de : a) H₂Pc, b) CuPc ; c) Vue de côté de la structure atomique de la surface de 6H-SiC(0001) 3x3. Les cercles verts, bleus, blancs, jaunes et le cercle rouge présentent respectivement les atomes de carbone, azote, hydrogène, silicium et cuivre

1. Etude de l'adsorption de la molécule de H₂Pc sur la surface SiC 3x3 :

a. Etude de l'adsorption de la molécule de H₂Pc sur SiC 3x3 : petite cellule

Nous avons effectué le calcul de l'adsorption de la molécule de H₂Pc sur la surface de SiC(0001) 3x3 (figures 66a et 66b) en tenant compte des interactions dispersives du Van der Waals : en GGA+D, cette cellule est la même que celle utilisée dans l'article (161). La cellule unité de la surface SiC(0001) 3x3 utilisée pour ces calculs est présentée sur la figure 65c. La molécule de H₂Pc est plane et s'adsorbe sur la surface de SiC en formant deux liaisons entre deux adatoms de silicium et deux atomes d'azote. La distance entre les adatoms de silicium Si1-Si2 est passée de 9.29 Å à 8.89 Å après relaxation. La distance entre les deux atomes d'azote N1-N2 est passée de 6.78 Å à 7.07 Å. La longueur de liaison entre l'adatom de silicium et les atomes d'azote est de 1.90 Å pour Si1-N1 et de 1.89 Å pour Si2-N2, ce qui est raisonnable pour une liaison chimique Si-N. La distance Si1-Si2 (9.29 Å) est plus grande que la distance N1-N2. Ainsi pour former deux liaisons, la distance Si1-Si2 diminue tandis que la distance N1-N2 augmente. Le mécanisme d'adsorption est décrit dans l'article (161) : un électron est utilisé pour former la liaison Si-N avec l'électron de la liaison pendante de l'adatom de silicium, le deuxième électron va engendrer des modifications de la structure électronique de la molécule, ce qui permet la formation de la deuxième liaison entre l'atome d'azote et l'adatom de silicium.

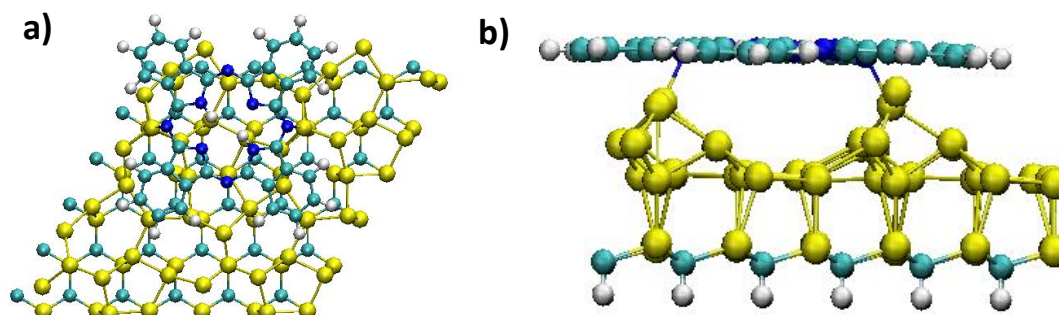


Figure 66: Vue de côté du système relaxé (molécule + surface). a) Vue de dessus ; b) Vue de côté, les cercles bleus, verts, jaunes et blancs présentent les atomes d'azote, de carbone, de silicium et d'hydrogène respectivement

b. Comparaison avec les résultats publiés

En comparant l'étude de l'adsorption de la molécule de H₂Pc sur la surface SiC(0001) 3x3 effectuée en GGA dans la référence (161) et en GGA+D (tableau 9), nous remarquons que la différence au niveau des distances entre les deux calculs n'est pas importante (la différence la plus grande est de 0,09 Å pour la distance N1-N2 après relaxation). Ceci s'explique par le fait que les forces de Van der Waals ont au final peu d'effet sur la structure atomique relaxée et que la molécule s'adsorbe sur la surface via des liaisons chimiques. Energétiquement, l'énergie d'adsorption en GGA+D (-3.10 eV) est plus stable que celle en GGA (-1.36 eV). La prise en compte des interactions de type Van der Waals stabilise le système. De plus, comme la molécule s'adsorbe parallèlement à la surface, le nombre

d'atomes de la molécule interagissant directement avec la surface est plus important et donc le terme additif de Grimme est plus important.

H₂Pc / SiC 3x3	GGA	GGA+D
Energie d'adsorption (eV)	-1.36	-3.10
Distance Si1-Si2 (Å) avant relaxation	9.29	9.29
Distance Si1-Si2 (Å) après relaxation	8.85	8.89
Distance Si1-N1 (Å) après relaxation	1.88	1.90
Distance Si1-N1 (Å) après relaxation	1,88	1,89
Distance N1-N2 (Å) avant relaxation	6.71	6.78
Distance N1-N2 (Å) après relaxation	7.16	7.07

Tableau 9: Comparaison entre le calcul de l'adsorption de la molécule de H₂Pc sur SiC 3x3 en GGA et en GGA+D

c. Etude de l'adsorption de la molécule de H₂Pc sur la surface SiC : grande cellule

Lorsqu'on répète périodiquement dans les directions x et y, la petite cellule utilisée précédemment (figure 66), les molécules sont proches. La distance mesurée entre deux molécules de H₂Pc voisines est de 18.58 Å (figure 67). Cependant, l'utilisation d'un terme additionnel de Van der Waals favorisant les interactions à longue distance, les molécules pourraient interagir entre elles. Dans ce cas, nous nous éloignons du cas de l'adsorption d'une molécule unique. Nous avons alors effectué un essai en prenant une cellule de plus grande taille (figure 68). Dans ce cas, la distance entre deux molécules est égale à 37.16 Å. Cette distance pratiquement doublée par rapport à la petite cellule devrait permettre de se rapprocher du cas de l'adsorption d'une molécule unique.

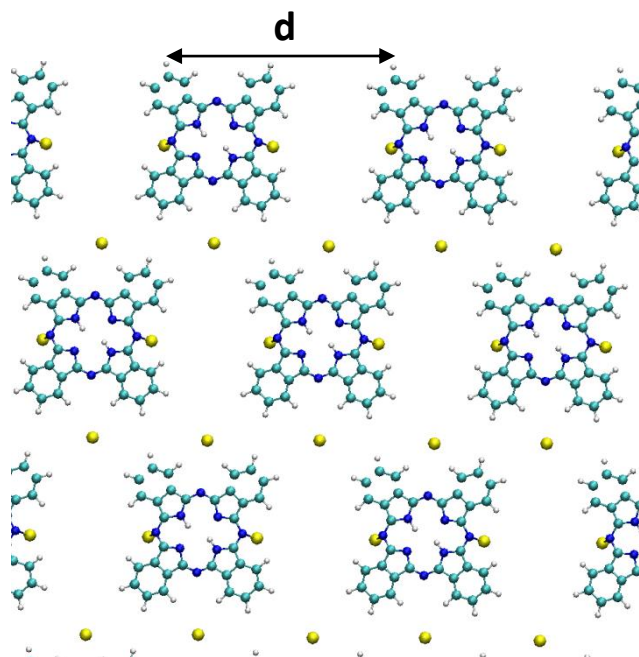


Figure 67: Vue de dessus de la structure atomique de la surface 6H-SiC(0001) 3x3 répétée dans les directions x et y à partir de la petite cellule

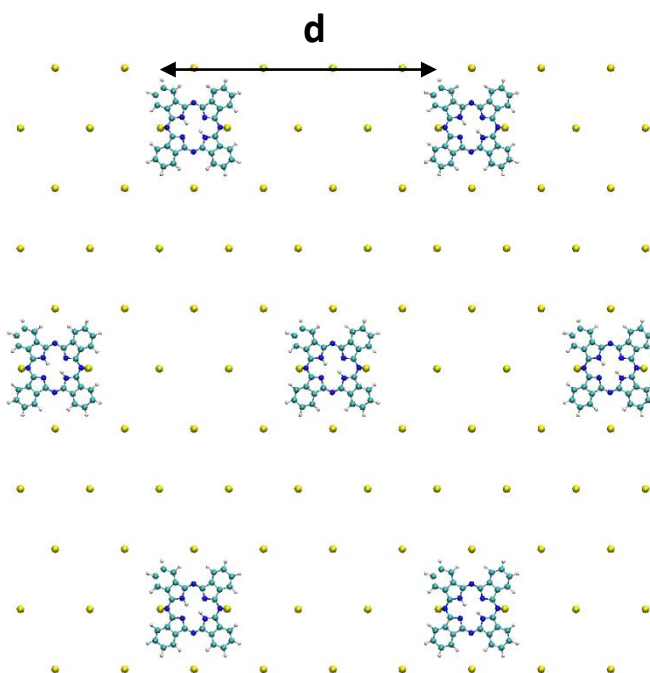


Figure 68: Vue de dessus de la structure atomique de la surface 6H-SiC(0001) répétée dans les directions x et y à partir de la grande cellule

La structure atomique de la surface de 6H-SiC(0001) utilisée dans la suite est présentée sur la figure 69.

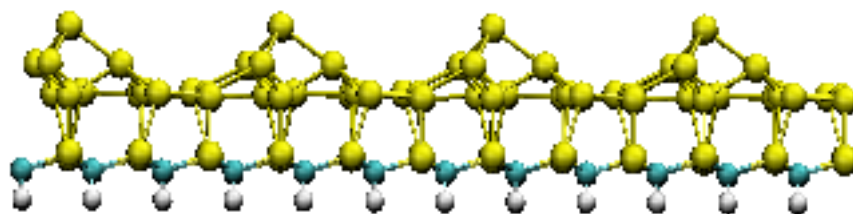


Figure 69: Vue de côté de la structure atomique de la surface de 6H-SiC(0001) 'grande cellule'

Une étude de l'adsorption de la molécule de H_2Pc sur la grande cellule de la surface de SiC (figure 69) a été effectuée. Après relaxation (figure 70), la molécule est plane et s'adsorbe sur la surface avec une énergie de -3,07 eV. La distance entre les deux adatoms de silicium Si1-Si2 est de 8.89 Å. La distance entre les deux atomes d'azote N1-N2 est de 7.08 Å. La longueur de la liaison entre l'adatome de silicium et l'atome d'azote est de 1.89 Å pour Si1-N1 et 1.88 Å pour Si2-N2.

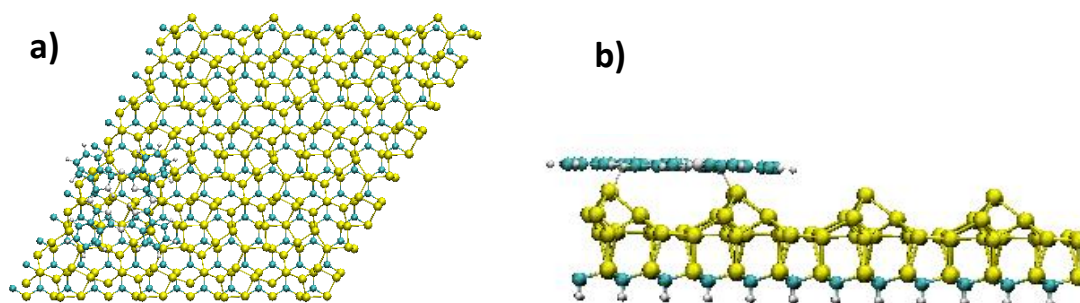


Figure 70: Structure atomique de l'adsorption de la molécule de H_2Pc sur la surface de SiC 'grande cellule' : a) Vue de dessus ; b) Vue de côté

d. Comparaison entre grande et petite cellule de SiC(0001)

Modèle	H_2Pc / SiC petite cellule	H_2Pc / SiC grande cellule
Energie d'adsorption (eV)	-3.10	-3.07
Distance Si1-Si2 (Å)	8.89	8.89
Distance Si1-N1 (Å)	1.90	1.89
Distance Si2-N2 (Å)	1,89	1.88
Distance N1-N2 (Å)	7.07	7.08

Tableau 10: Comparaison entre l'adsorption de la molécule de H_2Pc sur la petite et la grande cellule de SiC(0001)

Le tableau 10 présente une comparaison entre l'étude de l'adsorption de la molécule de H_2Pc entre la petite et la grande cellule de SiC(0001). D'après ce tableau, nous remarquons que les énergies d'adsorption sont proches ainsi que les différentes distances et longueurs de liaison (la distance Si1-Si2, la distance N1-N2 et les longueurs de liaison Si1-N1 et Si2-N2). Dans la petite cellule, la distance séparant deux molécules est de 18.58 Å. Apparemment, cette distance est assez grande pour éviter les interactions dispersives entre les molécules liées à la présence du terme additif de Grimme.

2. Etude de l'adsorption de molécules de CuPc sur SiC 3x3

Nous avons également étudié l'adsorption de la molécule de CuPc sur la surface de SiC(0001) 3x3. La molécule est plane et les distances Si-N sont compatibles avec une chimisorption sur la surface (figure 71). La distance entre les adatoms de silicium Si1-Si2 est passée de 9.29 Å à 8.81 Å. La distance entre les atomes d'azote N1-N2 est passée de 6.77 Å à 6.90 Å alors que les longueurs de la liaison entre l'adatom de silicium et l'atome d'azote sont de 1.94 Å. Ce qui est raisonnable pour une liaison Si-N. Ainsi, nous notons que la distance Si1-Si2 est diminuée, tandis que la distance N1-N2 a augmenté. Ce qui favorise la formation d'une liaison entre les atomes d'azote et les adatoms de silicium. Le mécanisme d'adsorption semble être le même que celui pour la molécule de H_2Pc : c'est un mécanisme de cycloaddition. L'atome de cuivre ne semble pas influencer le mécanisme d'adsorption.

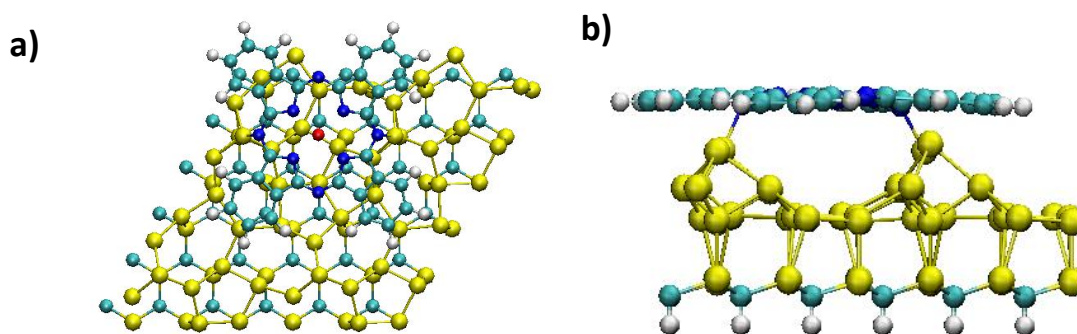


Figure 71: Adsorption de la molécule de CuPc sur SiC : petite cellule : a) Vue de dessus ; b) Vue de côté, les cercles bleus, verts, jaunes, rouges et blancs présentent les atomes d'azote, de carbone, de silicium, de cuivre et d'hydrogène

3. Comparaison entre l'adsorption des molécules H_2Pc et CuPc sur la surface de SiC 3x3

Nous avons comparé l'adsorption de la molécule de H_2Pc et la molécule de CuPc sur la surface de SiC (0001)3x3 dans le tableau 11. La distance Si1-Si2 diminue tandis que la distance N1-N2 augmente afin de permettre la formation de deux liaisons Si-N. Ainsi, dans les deux cas, la distance entre les adatoms de silicium se contracte alors que celle entre les atomes d'azote, qui forment la liaison, augmente. La distance N1-N2 dans la molécule est plus faible dans le cas de CuPc (6.90 Å) que dans le cas H_2Pc (7.07 Å). La présence de l'atome de cuivre ne permet pas de déformer le cycle central autant que pour la molécule de H_2Pc en sachant que la valeur initiale de la distance N1-N2 est de l'ordre de 6.77 Å pour les deux molécules.

L'énergie d'adsorption favorise la molécule de H₂Pc par rapport à la molécule de CuPc. Au final, la présence de l'atome de cuivre ne semble pas modifier le mécanisme d'adsorption mais modifie légèrement les distances à l'intérieur du cycle central par rapport à la molécule de H₂Pc ainsi que l'énergie d'adsorption.

Pour la notation des atomes, voir figure (65a, b).

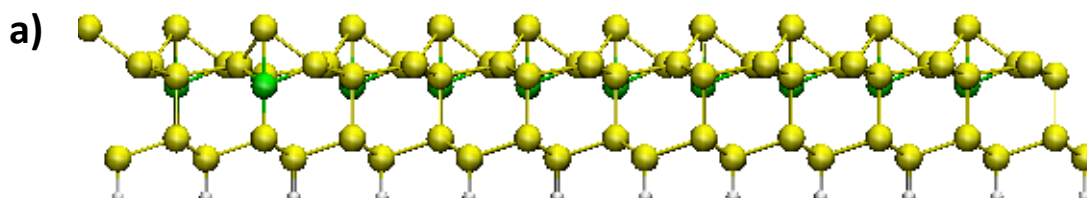
Modèle	H ₂ Pc / SiC 3x3	CuPc / SiC 3x3
Energie d'adsorption (eV)	-3.09	-2.8
Distance Si1-Si2 (Å)	8.89	8.81
Distance Si1-N1 (Å)	1.90	1.94
Distance Si2-N2 (Å)	1,89	1,94
Distance N1-N2 (Å)	7.07	6.90

Tableau 11: Comparaison entre l'adsorption de la molécule après relaxation de H₂Pc / SiC 3x3 et de CuPc / SiC 3x3

IV. Etude de l'adsorption de molécules de H₂Pc et CuPc sur la surface de Si(111) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-B notée Si(111)-B: Etude DFT-D

La cellule utilisée dans les calculs qui suivent est la surface de Si(111) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-B notée Si(111)-B et présentée sur la figure 72. La présence de défaut de bore, correspondant à la non substitution d'un atome de silicium par un atome de bore, modifie localement l'occupation électronique de la liaison pendante. Nous avons considéré trois cellules différentes : une cellule sans défaut, avec un défaut et avec deux défauts voisins. Sur la figure 72b, les défauts de bore sont localisés au dessous des adatoms de silicium présentés en couleur violette.

La distance avant l'adsorption de la molécule entre les adatoms de silicium Si1-Si2 du Si(111)-B est de 6.7 Å. La distance avant l'adsorption de la molécule entre les atomes d'azote N1-N2 est de 6.78 Å pour la molécule de H₂Pc et elle est de 6.77 Å pour la molécule de CuPc (voir figure 64 pour la notation).



b)

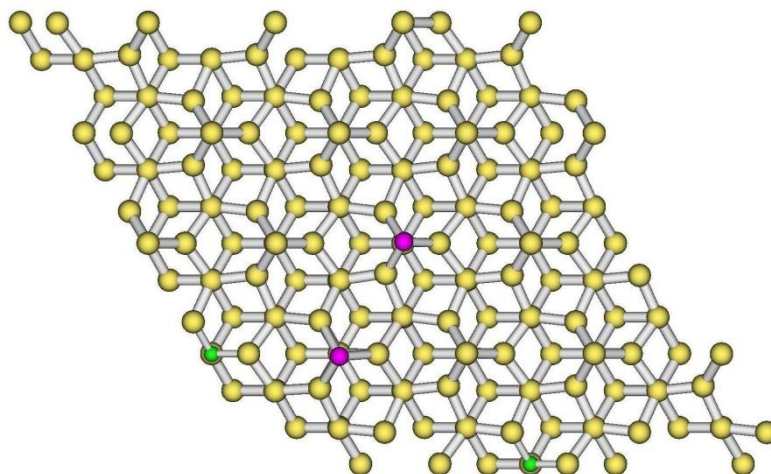


Figure 72: a) Vue de coté de la structure de la surface $\text{Si}(111) (\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ\text{-B}$: b) Vue de dessus de la même surface dans laquelle les défauts de bore sont localisés au dessous des adatoms présentés en couleur violette, les cercles jaunes, verts et blancs correspondent aux atomes de silicium, de bore et d'hydrogène respectivement

1. Etude de l'adsorption de molécules de H_2Pc sur la surface $\text{Si}(111)\text{-B}$

Nous présentons une vue de dessus de la structure atomique de l'adsorption de la molécule de H_2Pc sur la surface $\text{Si}(111)\text{-B}$ (figure 73). La vue de dessus est la même pour les trois cas : sans défaut de bore, en présence d'un seul défaut et en présence de deux défauts. C'est pourquoi une seule figure sera présentée pour les trois cas.

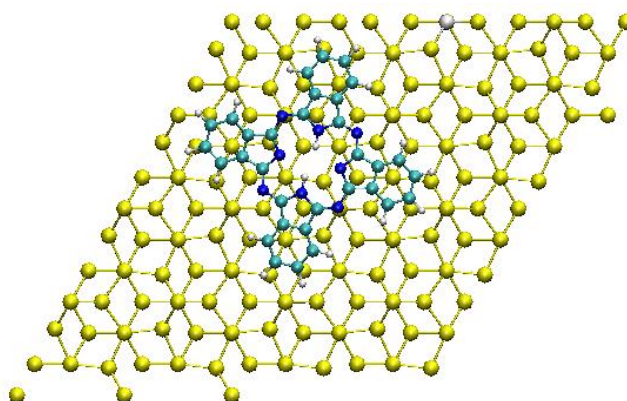


Figure 73: Vue de dessus de la structure atomique de l'adsorption de la molécule de H_2Pc sur la surface $\text{Si}(111)\text{-B}$

a. H_2Pc sur SiB sans défaut de bore

Nous avons effectué un calcul de l'adsorption de la molécule de H_2Pc sur la surface de $\text{Si}(111)\text{-B}$ (figure 74). La surface de $\text{Si}(111)\text{-B}$ est une surface passivée qui ne présente pas d'électron dans les liaisons pendantes des adatoms de silicium de la surface. La molécule reste plane et son énergie d'adsorption est de -1.35 eV. Cette énergie est due au terme additif du Grimme. La distance entre les

adatoms de silicium Si1-Si2 est de 6.75 Å. La distance entre les atomes de l'azote N1-N2 est de 6.66 Å. Enfin, la distance entre Si1-N1 est de 2.84 Å alors que celle entre Si2-N2 est de 2.98 Å. La molécule est légèrement penchée avec une différence de hauteur de 0.14 Å.

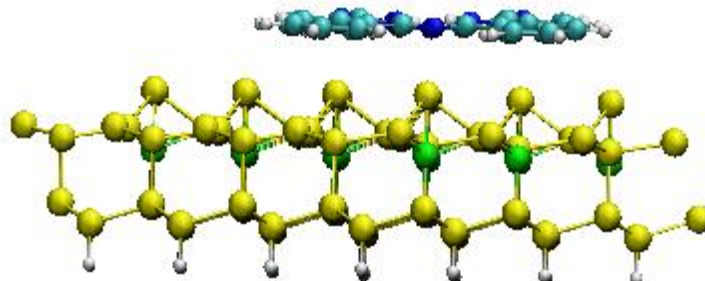


Figure 74: Vue de côté de la structure atomique de l'adsorption de la molécule de H_2Pc sur la surface de $Si(111)-B$ sans défaut de bore

b. H_2Pc sur $Si(111)-B$ en présence d'un défaut de bore

En introduisant un défaut de bore dans la surface de $Si(111)-B$, la molécule de H_2Pc s'adsorbe avec une énergie de -1,84 eV. Le défaut de bore se situe sous un azote de la molécule de H_2Pc . Apparemment, d'après la vue de côté de la figure 75, deux liaisons Si-N semblent se former. La distance entre les adatoms de silicium Si1-Si2 est de 6.92 Å. La distance entre les deux atomes d'azote est de 6.48 Å. La longueur des liaisons entre les adatoms de silicium et les atomes d'azote n'est pas symétrique : elle est de 1.91 Å pour Si-N1 et de 2.01 Å pour Si-N2. La distance de 1.91 Å se situe du côté du défaut de bore. De plus, nous remarquons que l'adatom de silicium Si1, sous lequel il y a un défaut de bore, est remonté d'une distance verticale de 0.25 Å alors que l'adatom Si2 s'est déplacé de 0.14 Å par rapport au plan moyen des adatoms. Les atomes d'azote (N1 et N2) sont attirés vers le substrat avec une distance verticale suivant z de 0.40 Å pour N1 et de 0.41 Å pour N2 par rapport au plan moyen formé par les atomes d'azote du cycle central.

Ainsi, lors de l'adsorption de la molécule sur la surface de $Si(111)-B$, les atomes effectuant les liaisons se rapprochent en sortant des plans moyens du substrat et de la molécule. Une des liaisons située du côté du défaut de bore est compatible avec une liaison chimique Si-N (1,91 Å). L'autre liaison Si-N (2,01 Å) nécessiterait une étude électronique plus approfondie.

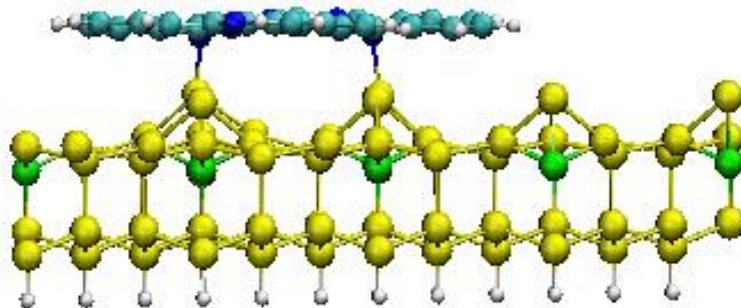


Figure 75: Vue de coté de la structure atomique de l'adsorption de la molécule de H_2Pc sur la surface de $Si(111)-B$ en présence d'un défaut de bore

c. H_2Pc sur $Si(111)-B$ en présence de deux défauts de bore

Dans le cas de la présence de deux défauts de bore dans la surface de $Si(111)-B$, la molécule de H_2Pc s'adsorbe avec une énergie de -2,73 eV. Initialement, les deux défauts de bore se situent sous deux atomes d'azote de la molécule. Ainsi, d'après la figure 76, deux liaisons Si-N se forment. La distance entre les adatoms de silicium $Si1-Si2$ est de 6.93 Å. La distance entre les deux atomes d'azote $N1-N2$ est de 6.50 Å. La longueur de liaison entre les adatoms de silicium et les atomes d'azote est de 1.84 Å pour les deux liaisons $Si1-N1$ et $Si2-N2$. Dans ce cas, contrairement à la surface avec un défaut, les longueurs de liaison sont identiques. Les adatoms de silicium $Si1$ et $Si2$ sous lesquels il y a un défaut de bore, sont remontés d'une distance de 0.26 Å par rapport au plan moyen des adatoms. Les atomes d'azote ($N1$ et $N2$) sont attirés vers le bas d'une distance verticale de 0.47 Å par rapport au plan moyen formé par les atomes d'azote du cycle central.

De même que pour le cas précédent, les atomes effectuant la liaison se sont déplacés hors des plans moyens de la surface et de la molécule.

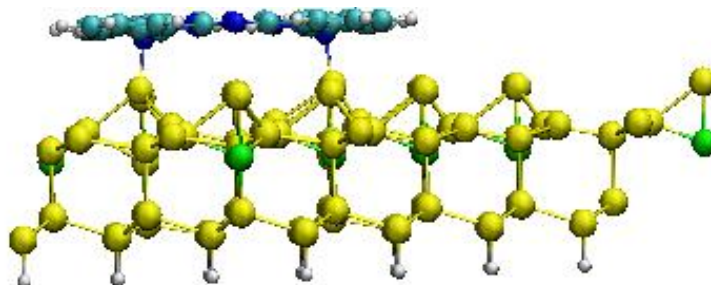


Figure 76: Vue de coté de la structure atomique de l'adsorption de la molécule de H_2Pc sur la surface de $Si(111)-B$ en présence de deux défauts de bore

d. Comparaisons

Modèle	H ₂ Pc / SiB sans défaut de bore	H ₂ Pc / SiB en présence d'un défaut de bore	H ₂ Pc / SiB en présence de deux défauts de bore
Energie d'adsorption (eV)	-1,35	-1,84	-2,73
Distance Si1-Si2 (Å)	6.75	6.92	6.93
Distance Si1-N1 (Å)	2.84	1.91	1.84
Distance Si2-N2 (Å)	2.98	2.01	1.84
Distance N1-N2 (Å)	6.66	6.48	6.50

Tableau 12: Comparaison entre les trois cas d'adsorption de la molécule de H₂Pc sur la surface de Si(111)-B : en absence d'un défaut, en présence d'un défaut et en présence de deux défauts

D'après l'étude de ces trois modèles sur la surface de Si(111)-B, nous remarquons que sans défaut de bore, la molécule de H₂Pc est physisorbée (la distance molécule-substrat est de l'ordre de 2,90 Å) du fait de l'absence de liaison pendante réactive sur la surface de silicium, ce qui ne permet pas la formation directe de liaison chimique entre la molécule et la surface.

La présence d'un défaut de bore stabilise la molécule sur la surface. Nous montrons que la distance entre l'adatome de silicium et l'atome d'azote en présence d'un défaut est plus courte. Ainsi, en présence d'un défaut de bore, des électrons sont disponibles dans les liaisons pendantes de la surface de Si(111)-B, ce qui favorise la formation d'une liaison chimique entre la molécule et la surface.

Dans le cas de la présence de deux défauts de bore, la surface de Si(111)-B semble présenter le même comportement que la surface de SiC. Dans les deux cas, les adatomes sont occupés par des électrons favorisant la formation de deux liaisons Si-N dont les longueurs sont comparables avec la formation d'une liaison chimique. Cependant, la distance Si1-Si2 est plus proche de la distance N1-N2 de la molécule dans le cas de la surface de Si(111)-B que pour la surface de SiC(0001). Les distances Si1-Si2 et N1-N2 sont moins perturbées dans le cas du Si(111)-B que dans le cas SiC(0001). Les deux liaisons Si-N sont plus courtes dans le cas du Si(111)-B (1,84 Å) que dans le cas du SiC(0001) (1,90 Å). Ainsi, la molécule peut s'adsorber selon le même mécanisme de cycloaddition expliqué précédemment dans le cas de la surface de SiC(0001).

Finalement se pose la question de la nature de la liaison Si-N qui nécessiterait une étude complémentaire de la structure électronique. De même que pour le substrat présentant un seul défaut où deux liaisons de longueurs différentes apparaissent, une étude de la distribution de la densité de charge permettrait de comprendre la réactivité de la molécule vis-à-vis de deux adatomes dont les liaisons pendantes sont électroniquement différentes.

2. Etude de l'adsorption de molécules de CuPc sur la surface Si(111)-B

Dans un deuxième temps, nous avons effectué un calcul de l'adsorption de la molécule de CuPc sur la surface de Si(111)-B. La vue de dessus de ce modèle est présentée sur la figure 77 et est la même pour les trois cas : sans défaut de bore, en présence d'un seul défaut et en présence de deux défauts. C'est pour cela qu'une seule vue de dessus est présentée.

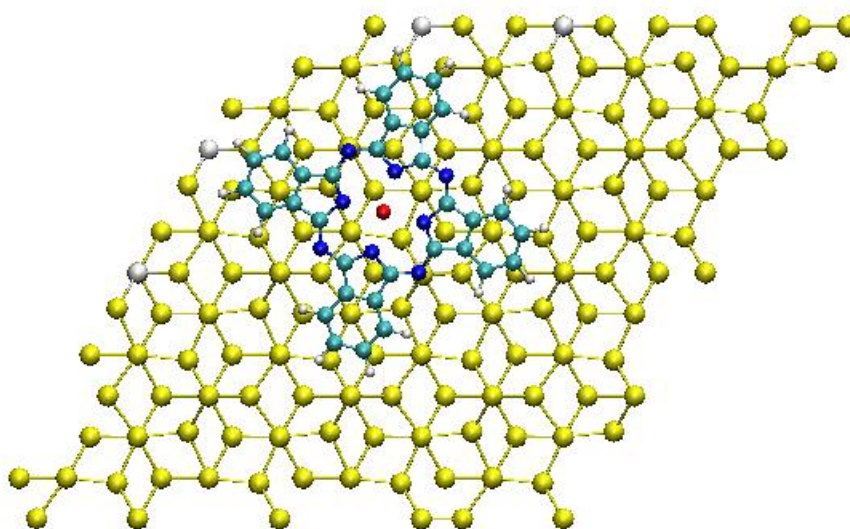


Figure 77: Vue de dessus de la structure atomique de l'adsorption de la molécule de CuPc sur la surface Si(111)-B

a. CuPc sur Si(111)-B sans défaut de bore

Nous avons effectué un calcul de l'adsorption de la molécule de CuPc sur la surface de Si(111)-B sans défaut de bore (figure 78). La molécule est penchée avec une différence de hauteur de 0.11 Å mais reste plane. Elle présente une énergie d'adsorption de -1,43 eV. Cette énergie est due au terme additif du Grimme. La distance entre les adatoms de silicium Si1-Si2 est de 6.76 Å. La distance entre les atomes de l'azote N1-N2 est de 6.72 Å. La distance entre l'adatome de silicium et l'atome d'azote est de 2.88 Å pour Si1-N1 et de 2.99 Å pour Si2-N2.

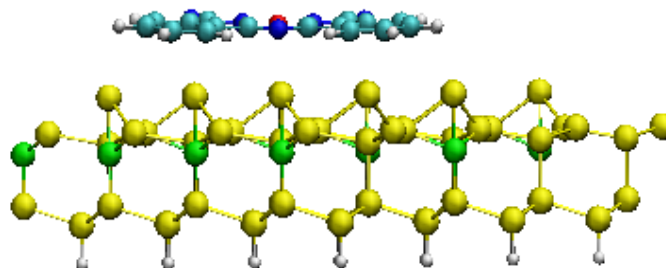


Figure 78: Vue de coté de la structure atomique de l'adsorption de la molécule de CuPc sur la surface de Si(111)-B sans défaut de bore

b. CuPc sur Si(111)-B en présence d'un défaut de bore

En présence d'un défaut de bore dans la surface de Si(111)-B (figure 79), la molécule de CuPc s'adsorbe avec une énergie de -1,87 eV. La distance entre les adatoms de silicium Si1-Si2 est de 6.96 Å. La distance entre les deux atomes d'azote N1-N2 est de 6.62 Å alors que la distance entre les adatoms de silicium et les atomes d'azote n'est pas symétrique : elle est de 1.92 Å pour Si-N1 et de 2.11 Å pour Si-N2. La longueur des liaisons Si-N n'est pas identique. Elle est plus courte du côté du défaut de bore. Nous remarquons également que l'adatome de silicium Si1, sous lequel il y a le défaut de bore, est remonté d'une distance de 0.26 Å alors que l'adatome Si2 s'est déplacé de 0.12 Å par rapport au plan moyen des adatoms. Les atomes d'azote N1 et N2 sont attirés vers le substrat d'une distance de 0.39 Å et 0.33 Å, respectivement, par rapport au plan moyen formé par les atomes d'azote du cycle central.

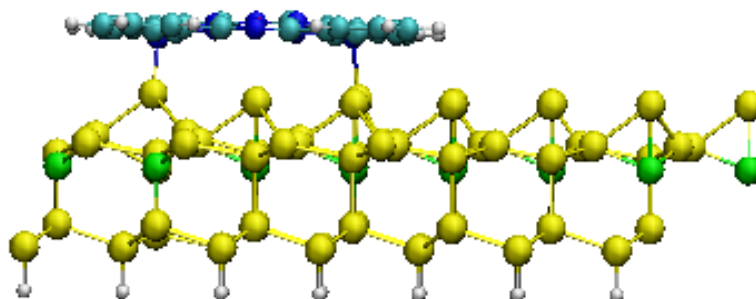


Figure 79: Vue de côté de la structure atomique de l'adsorption de la molécule de H_2Pc sur la surface de Si(111)-B en présence d'un défaut de bore

c. CuPc sur Si(111)-B en présence de deux défauts de bore

En présence de deux défauts de bore sur la surface de Si(111)-B (figure 80), la molécule de CuPc s'adsorbe avec une énergie de -2,76 eV. La distance entre les adatoms de silicium Si1-Si2 est de 6.96 Å. La distance entre les atomes de l'azote N1-N2 est de 6.59 Å. La distance entre l'adatome de silicium et l'atome d'azote est de 1.83 Å pour Si1-N1 et de 1.84 Å pour Si2-N2. Dans ce cas, la longueur des deux liaisons Si-N est pratiquement identique. Nous remarquons que les adatoms de silicium Si1 et Si2 sont remontés d'une distance de 0.26 Å par rapport au plan moyen des adatoms. Les atomes d'azote (N1 et N2) sont légèrement attirés vers le substrat d'une distance de 0.47 Å pour l'atome N1 et de 0.46 Å pour l'atome N2 par rapport au plan moyen formé par les atomes d'azote du cycle central.

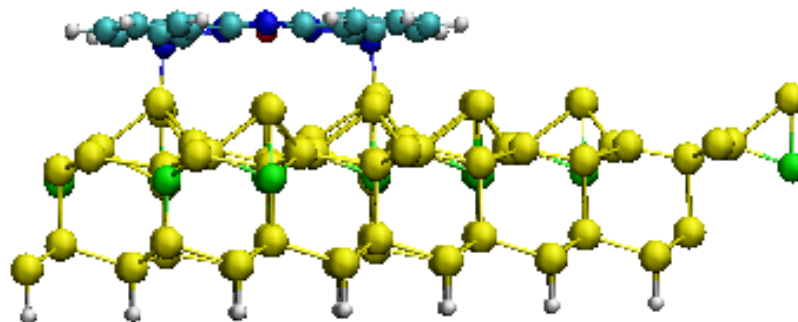


Figure 80: Vue de côté de la structure atomique de l'adsorption de la molécule de CuPc sur la surface de Si(111)-B en présence de deux défauts de bore

d. Comparaisons

Modèle	CuPc / SiB sans défaut de bore	CuPc / SiB en présence d'un défaut de bore	CuPc / SiB en présence de deux défauts de bore
Energie d'adsorption (eV)	-1,43	-1,87	-2,76
Distance Si1-Si2 (Å)	6.76	6.96	6.96
Distance Si1-N1 (Å)	2.88	1.92	1.83
Distance Si2-N2 (Å)	2.99	2.11	1.84
Distance N1-N2 (Å)	6.72	6.62	6.59

Tableau 13: Comparaison entre les trois cas d'adsorption de la molécule de CuPc sur la surface de Si(111)-B : en absence d'un défaut, en présence d'un défaut et en présence de deux défauts

Nous retrouvons le même comportement que pour l'adsorption de la molécule de H₂Pc sur la surface de Si(111)-B. Sans défaut de bore, la molécule semble physisorbée sur la surface et les distances entre les adatoms de silicium et les atomes d'azote (Si1-N1 et Si2-N2) sont trop grandes pour permettre la formation d'une liaison chimique. En présence d'un ou de deux défauts de bore, la molécule de CuPc s'adsorbe en formant des liaisons chimiques entre les atomes d'azote et les adatoms de silicium. Dans le cas de la présence de deux défauts de bore, elle peut s'adsorber via un mécanisme de cycloaddition comme discuté pour la surface de SiC. Cependant, en présence d'un seul défaut, des calculs supplémentaires de la structure électronique sont nécessaires pour comprendre le mécanisme d'adsorption.

V. Conclusion

Nous avons présenté une étude DFT-D de l'adsorption de deux molécules appartenant à la famille des phtalocyanines : CuPc déposée sur la surface de Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-B et H₂Pc déposée sur deux surfaces différentes : Si(111) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-B et 6H-SiC(0001).

- ✓ **Adsorption des molécules de H₂Pc et CuPc sur la surface SiC(0001)** : La présence de liaisons pendantes sur la surface de 6H-SiC(0001) favorise la formation de liaisons chimiques entre la molécule et la surface. Ce qui permet à la molécule de H₂Pc de s'adsorber sur cette surface via un mécanisme de cycloaddition. Sur cette surface, nous avons étudié l'adsorption de la molécule de H₂Pc, par des calculs DFT-D, sur deux cellules de SiC(0001) de taille différente : une petite et une grande cellule.
Les résultats des études énergétique et structurale montrent qu'il y a très peu de différence entre les deux tailles de cellule. Ainsi, le terme dispersif à longue portée ne modifie pas l'énergie d'adsorption lors de la répétition de la cellule de calcul. La distance entre les molécules de H₂Pc dans le cas de la petite cellule est suffisante pour considérer l'adsorption d'une molécule comme unique sur la surface de SiC(0001).
- ✓ **Rôle des interactions du Van der Waals** : Comme l'adsorption de la molécule de H₂Pc s'effectue via des liaisons chimiques, l'ajout d'un terme dispersif de type Van der Waals n'a pas modifié la structure atomique du système. Les distances entre les atomes d'azote, la distance entre les adatoms de silicium et les longueurs de liaisons entre les atomes d'azote et les adatoms de silicium sont proches des distances mesurées dans le cas de la GGA. Cependant, l'énergie d'adsorption est plus stable dans le cas de la GGA+D que dans le cas de la GGA. Ceci peut s'expliquer par le fait que la molécule s'adsorbe parallèlement à la surface, le nombre d'atomes de la molécule interagissant directement avec la surface est plus important et donc le terme additif de Grimme est plus important.

Pour la surface Si(111) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-B, trois cas ont été distingués :

- ✓ **Sans défaut de bore** : Les deux molécules H₂Pc et CuPc restent physisorbées sur la surface (avec une distance molécule-substrat de l'ordre de 3 Å) sans aucune formation de liaisons chimiques. Ceci s'explique par le fait que la surface est passivée. La présence d'un atome de bore en subsurface induit un transfert de charge des adatoms vers l'atome de bore. Ainsi, la liaison pendante ne présente plus d'électron et de ce fait est moins réactive.
- ✓ **En présence d'un défaut de bore** : Les deux molécules s'adsorbent en formant deux liaisons qui ne sont pas symétriques. En effet, les longueurs de liaisons sont différentes. Elles sont plus courtes du côté du défaut de bore. Le mécanisme d'adsorption nécessiterait une étude supplémentaire de la structure électronique de ces systèmes.
- ✓ **En présence de deux défauts de bore** : Les molécules de H₂Pc et CuPc s'adsorbent sur la surface de Si(111)-B. La présence de deux liaisons pendantes actives (occupée chacune par un électron) sur cette surface favorise la formation de deux liaisons entre les deux adatoms de silicium (Si1 et Si2) et les atomes d'azote (N1 et N2). La molécule peut s'adsorber selon

une réaction de cycloaddition comme dans le cas de la surface SiC(111) 3x3: suite à une ouverture d'une double liaison C=N, l'atome d'azote forme une liaison avec l'adatome de silicium. Une réorganisation des charges au niveau de la molécule permet la formation d'une deuxième liaison entre l'adatome de silicium et le deuxième atome d'azote.

- ✓ **Influence de l'atome de cuivre :** L'adsorption de la molécule de CuPc sur la surface de Si(111)-B est légèrement plus stable que l'adsorption de H₂Pc sur cette même surface. A priori, le cuivre n'influence pas le mécanisme d'adsorption de la molécule qui semble être le même que pour la molécule de H₂Pc.

- ✓ **Comparaison Si(111)-B/ SiC (0001) :** La distance adatome-adatome est plus grande dans le cas de la surface SiC(0001) (9.29 Å) que dans le cas de la surface Si(111)-B (6.70 Å). La distance N1-N2 est de 6.78 Å pour la molécule de H₂Pc et de 6.77 Å pour la molécule de CuPc. Ces distances sont plus proches des distances Si-Si de la surface de Si(111)-B que celles de la surface SiC. Contrairement à ce que l'on pourrait attendre au vue des distances notées ci-dessus, les énergies d'adsorption sont plus stables pour la surface de SiC(0001)3x3.
En présence de défauts de bore sur la surface de Si(111)-B, l'adsorption des molécules de H₂Pc et de CuPc présente un comportement différent de celui des adsorptions sur la surface de SiC(0001). En effet, sur la surface de Si(111)-B, les adatoms de silicium (Si1 et Si2), sous lesquels se situent les défauts de bore, remontent par rapport au plan moyen des adatoms et les atomes d'azote (N1 et N2), qui forment une liaison avec les adatoms de silicium, sont légèrement décalés vers le bas par rapport au plan moyen des atomes d'azote.
Par contre, les adatoms de la surface de Si(111)-B présentent deux défauts des liaisons pendantes occupées comme dans le cas des adatoms de la surface de SiC. Dans ces deux cas, le mécanisme d'adsorption semble être de type cyclo-addition.
Une étude de la structure électronique permettrait de mettre en évidence les transferts de charge et d'identifier la nature chimique des liaisons Si-N dans chacun de ces cas.

Partie 2

Auto-assemblage moléculaire sur surface de silicium dopée bore

L'auto-assemblage moléculaire est une technique permettant la fabrication d'architectures hautement organisées à l'échelle atomique. Il est défini comme "l'association spontanée de molécules dans des conditions d'équilibre, en une phase stable, structuralement bien définie liée par des interactions non covalentes" ⁽¹⁶²⁾. Il ne faut pas non plus négliger l'importance de l'invention du microscope à effet tunnel qui permet la manipulation des atomes uniques et des molécules individuelles. Cette technique nous donne accès aux propriétés de surface des matériaux à l'échelle nanométrique.

La formation d'un réseau auto-organisé est la conséquence d'un équilibre entre les interactions molécule-molécule et molécules-substrat. Ces interactions sont différentes selon le substrat mis en jeu ⁽¹⁶³⁾ (surface métallique, isolante ou semiconductrice). Les réseaux moléculaires peuvent être contrôlés par différentes interactions telles que des liaisons hydrogènes ^(18; 19; 164; 165), des interactions dipolaires ^(166; 167), des liaisons métal-ligand ^(168; 169; 170; 171), des empilements π - π ⁽¹⁷²⁾ ou des interactions de Van der Waals ^(173; 174).

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié l'adsorption de molécules isolées sur la surface Si(111)-B passivée. Nous allons envisager l'étude d'auto-assemblages moléculaires sur cette même surface. Nous commencerons par citer quelques exemples d'auto-assemblages étudiés dans la littérature sur des surfaces métalliques, puis sur des surfaces semiconductrices. Nous étudierons ensuite la formation de différents tapis moléculaires sur une surface de silicium dopée bore en utilisant différentes molécules telles que 1,3,5-tri(4-bromophényle benzène) notée TBB, 1,3,5-tri(4-iodophényle benzène) notée TIB et 1,3,5-triphenylbenzene notée THB. L'ensemble de ces études théoriques a été réalisée dans le cadre de la DFT-D en tenant compte des forces de type Van der Waals. Nous présenterons tout d'abord les résultats obtenus lors de l'étude structurale et énergétique afin de déterminer le modèle le plus stable. Nous étudierons ensuite le type d'interactions molécule-molécule et molécule - substrat, grâce à une étude électronique. Nous compléterons enfin cette étude en reconstruisant par le calcul des images STM et en comparant nos résultats à ceux obtenus expérimentalement.

Dans une dernière partie, nous étudierons la recroissance d'une molécule de fullerène C₆₀ sur le réseau TBB/SiB.

Chapitre 6

Etude de l'adsorption de la molécule de TBB sur SiB

Sommaire

I.	Introduction : Auto-assemblage sur métaux.....	126
1.	Réseau compact	126
2.	Réseaux nanoporeux	126
3.	Recroissance de molécules sur un réseau compact.....	127
4.	Réseaux covalents	129
II.	Auto-assemblage sur une surface isolante	131
III.	Auto-assemblage sur surface semiconductrice.....	131
IV.	Etude de l'adsorption de la molécule 1,3,5-tri(4-bromophényle benzène) notée TBB sur la surface Si(111)-B : TBB/SiB	133
1.	Etude de l'adsorption de la molécule de TBB sur quelques substrats	133
2.	Assemblage supramoléculaire de la molécule de TBB sur le substrat de SiB : résultats expérimentaux	135
3.	Simulations numériques.....	136
a.	Etude structurale et énergétique	137
b.	Etude électronique et calcul d'images STM	141
V.	Conclusion	149

I. Introduction : Auto-assemblage sur métaux

La plupart des auto-assemblages ont été réalisés sur des surfaces métalliques du fait, généralement, des faibles interactions entre la molécule et la surface^(169; 175; 176; 177). Parmi les nombreuses études de réseaux moléculaires auto-assemblés sur métaux effectuées, certaines ont retenu plus particulièrement notre attention. Nous allons présenter différents types d'auto-organisation de différentes molécules sur différentes surfaces métalliques :

- Un exemple de réseau compact.
- Deux exemples de réseaux nanoporeux.
- Un exemple de recroissance de molécules sur un réseau compact.
- Deux exemples de réseaux covalents.

1. Réseau compact

Un exemple, présenté dans la référence⁽¹⁷⁸⁾, illustre l'étude du dépôt d'une monocouche de molécules de FePc sur la surface d'or Au(111). Cette adsorption conduit à la formation d'un réseau ordonné compact (figure 81). Sur les images STM, chaque molécule présente quatre lobes avec une protrusion au centre. La forme et la taille des molécules individuelles indiquent qu'elles sont adsorbées à plat sur la surface d'or.

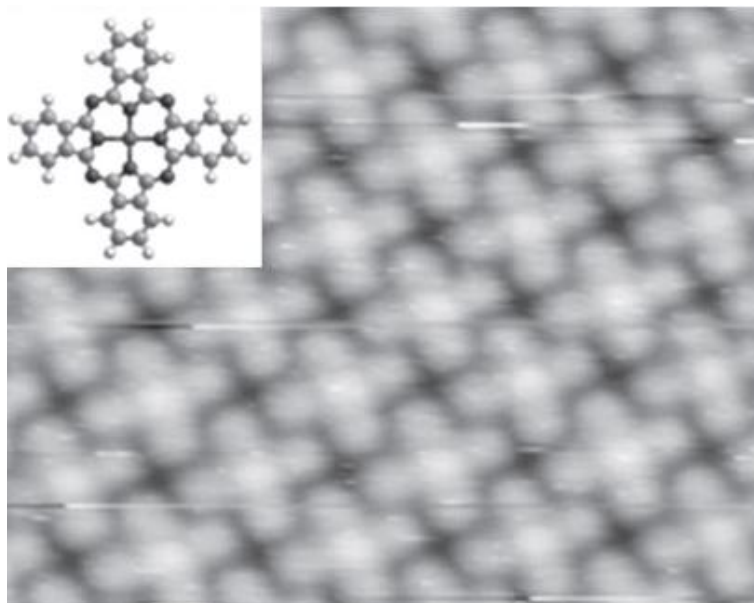


Figure 81: Image STM de l'adsorption de molécules de FePc sur la surface d'or Au(111). En haut à gauche: Structure atomique de la molécule de FePc d'après la référence (178)

2. Réseaux nanoporeux

Schlickum et al⁽¹⁷¹⁾ ont étudié la formation de réseaux nanoporeux sur la surface de Ag(111) par la co-adsorption d'atomes de cobalt et de trois molécules différentes : NC-Ph₃-CN, NC-Ph₄-CN et NC-Ph₅-CN. Les notations de Ph₃, Ph₄ et Ph₅ se réfèrent au nombre de phényles dans la molécule. Cette étude montre que l'atome de cobalt occupe les nœuds du réseau et que les molécules occupent les cotés de l'hexagone dont la longueur diffère selon la taille de la molécule utilisée. En effet, la taille du

pore évolue en fonction de la dimension de la molécule utilisée, plus spécifiquement en fonction du nombre de phényles présents dans la molécule. Les molécules ont pour dimension 1,66 nm, 2,09 nm et 2,53 nm pour NC-Ph₃-CN, NC-Ph₄-CN et NC-Ph₅-CN respectivement (figure 82). Ces réseaux sont stables jusqu'à 300 K.

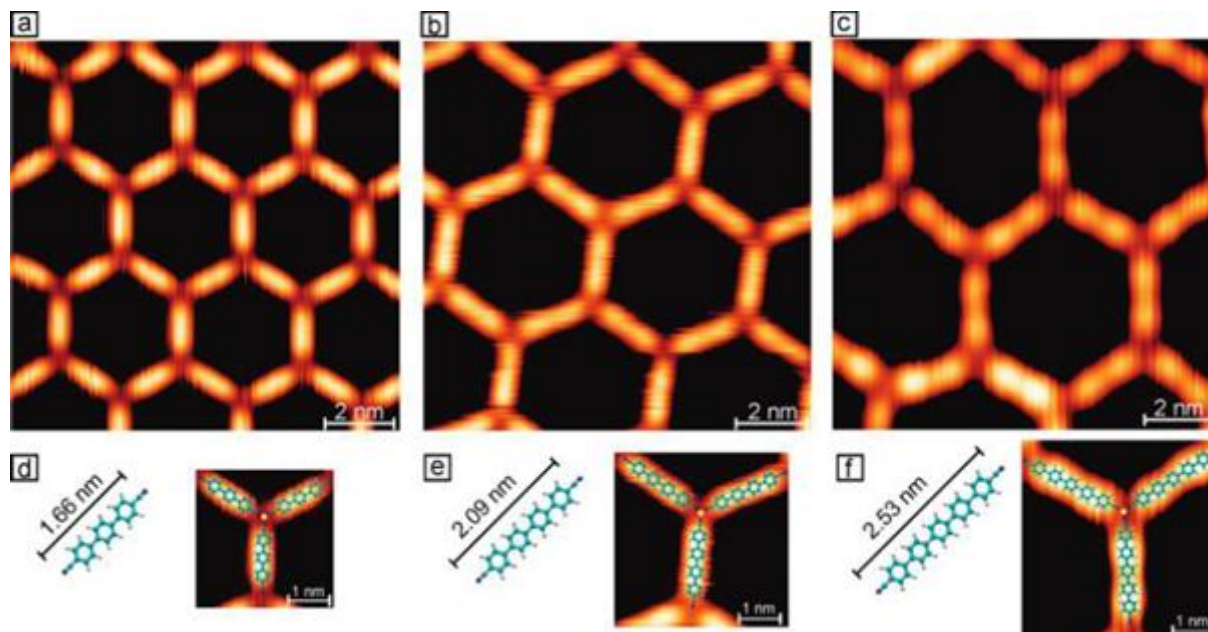


Figure 82: Image STM de la co-adsorption des atomes de cobalt et de différentes molécules sur Ag(111) : a, d) NC-Ph₃-CN, $I=0,1$ nA, $V_s=0,9$ V ; b, e) NC-Ph₄-CN, $I=0,1$ nA, $V_s=1$ V et c, f) NC-Ph₅-CN, $I=0,1$ nA, $V_s=2$ V d'après l'article de Schlickum et al (171)

Ces travaux montrent que la taille des pores peut être contrôlée par la taille des molécules adsorbées.

3. Recroissance de molécules sur un réseau compact

Nous présentons maintenant un exemple de recroissance de molécules sur un réseau auto-organisé. Ce travail a été effectué par Calmettes et al ⁽¹⁷⁹⁾ et se divise en deux parties. La première partie consiste à obtenir un réseau compact de molécules de 2,3,9,10,16,17,23,24-octachlorozinc phthalocyanine) notée ZnPcCl₈ (figure 83a) et de 1,3,5,7,9-penta-tert-butyles-corannulène notée PTBC (figure 83b) sur la surface d'argent Ag(111). Ce travail met en évidence la possibilité de déposer différentes structures pour obtenir un réseau faiblement lié par des forces de Van der Waals ou des interactions hydrogènes. Ce réseau a été obtenu par l'insertion de molécules de PTBC dans le réseau métastable formé par les molécules de ZnPcCl₈ sur la surface d'argent Ag (111). Ce travail a également montré l'évolution de la structure de ZnPcCl₈ en fonction de la température. La structure devient de plus en plus compacte en augmentant le temps de recuit (figure 84).

Sans recuit, le réseau obtenu est noté P1 (figure 84a), après 15 minutes de recuit, le réseau obtenu est noté P2 (figure 84b) et après 60 minutes, le réseau obtenu est noté P3 (figure 84c).

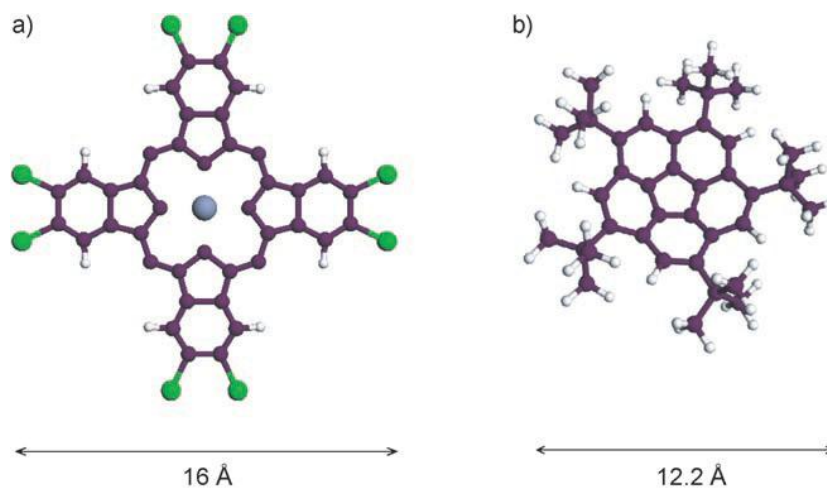


Figure 83: a) Structure de ZnPcCl_8 ; b) Structure de PTBC

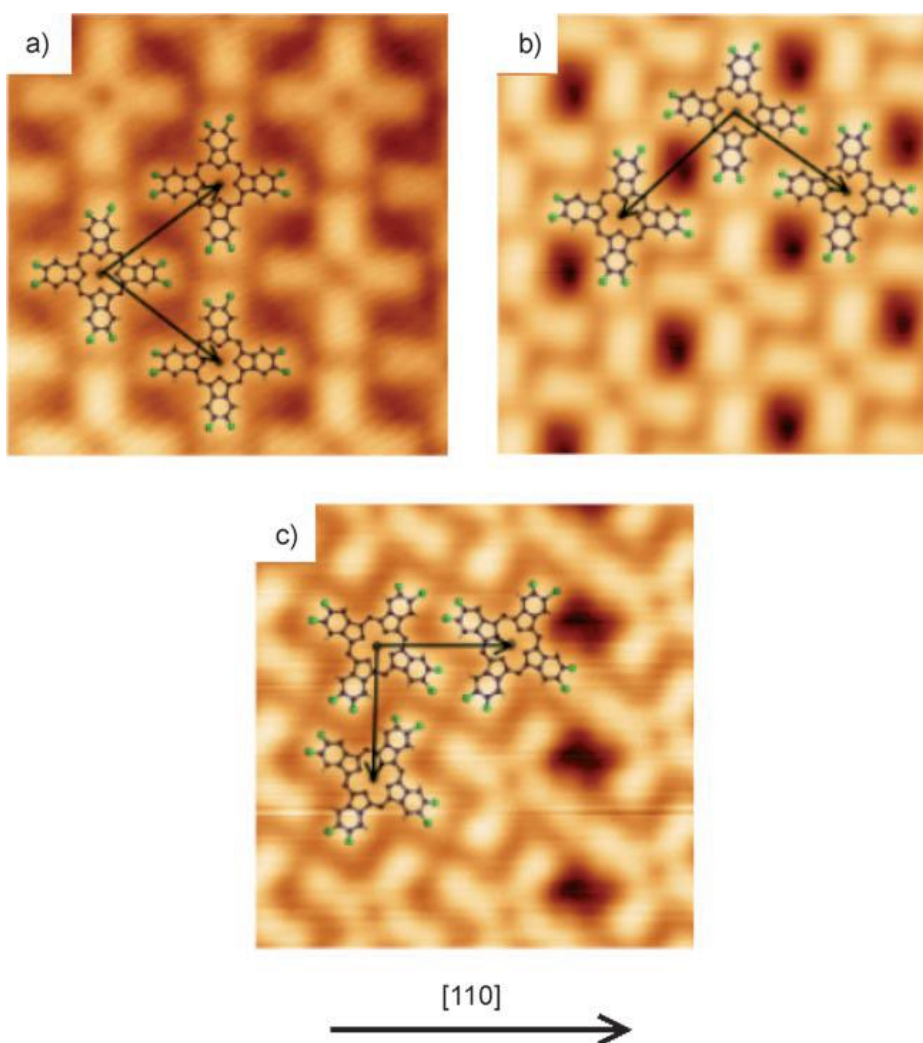


Figure 84: Images STM ($5 \times 5 \text{ nm}^2$) de l'adsorption de molécules de ZnPcCl_8 sur $\text{Ag}(111)$: a) Image obtenue après évaporation notée P1 ($V_s = -1 \text{ V}$, $I = 200 \text{ pA}$); b) Image obtenue après un recuit de 15 min à 320 K notée P2 ($V_s = 0.4 \text{ V}$, $I = 250 \text{ pA}$); c) Image obtenue après un recuit de 60 min à 320 K noté P3 ($V_s = -1.2 \text{ V}$, $I = 100 \text{ pA}$) d'après l'article de Calmettes et al (179)

Dans la deuxième partie, les auteurs ont redéposé des molécules de PTBC sur le premier réseau P1 permettant d'obtenir une structure 'chessboard' (figure 85a), alors que le dépôt de cette même molécule sur le réseau P2 permet d'obtenir un réseau compact différent du premier (figure 85b). Les auteurs ont montré que le réseau de molécules PTBC est inséré dans le réseau des phthalocyanines lorsque le substrat est maintenu à température ambiante pendant l'évaporation. Ainsi, la structure finale est stabilisée par l'attraction entre les deux molécules ainsi que par la présence des atomes de chlore dans la molécule de ZnPcCl_8 , ce qui favorise la création des liaisons hydrogène entre les deux molécules.

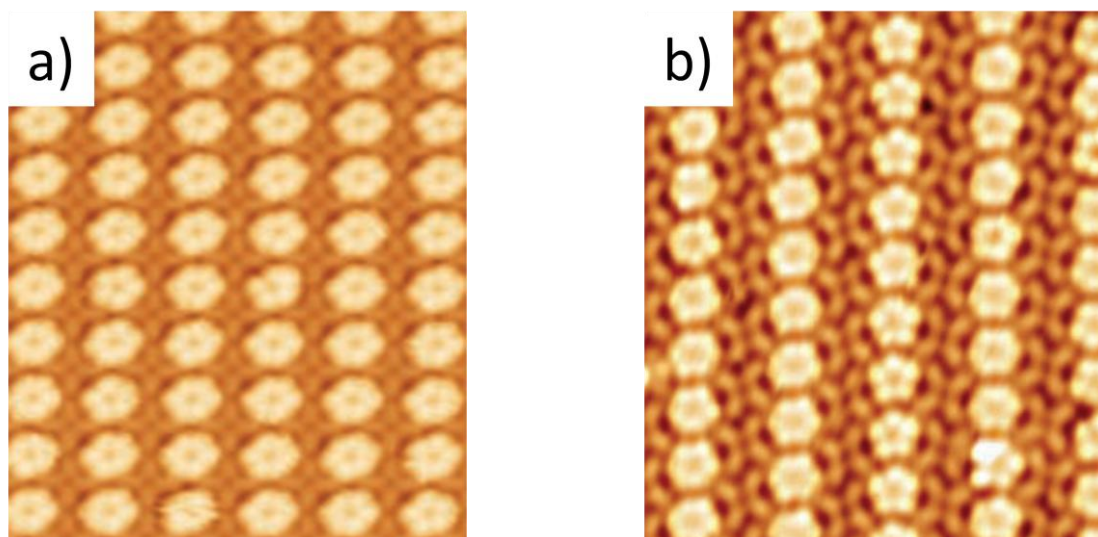


Figure 85: a) Image STM obtenue après évaporation de molécules de PTBC sur le réseau P1 ($V_s=1$ V, $I=8$ pA); b) Image STM obtenue après évaporation de molécules de PTBC sur le réseau P2 ($V_s=1.2$ V, $I=10$ pA) d'après l'article de Calmettes et al (179)

4. Réseaux covalents

Un autre exemple particulier de réseau moléculaire est donné lorsque les molécules forment des liaisons covalentes entre elles. La plupart des exemples de réseau covalent sur une surface métallique publiés reposent sur l'utilisation de molécules polymérisables bidimensionnelles^(180; 181) permettant la création de liaisons covalentes entre les molécules. Toutefois, la mise en œuvre reste toujours compliquée en raison de la compétition entre les fortes interactions intermoléculaires et la dissociation moléculaire nécessaire pour obtenir des liaisons covalentes.

Un exemple intéressant est proposé par l'étude d'un auto-assemblage de molécules de porphyrine sur une surface de Au(111) permettant d'obtenir un réseau covalent. Cette étude a été menée par Grill et al⁽¹⁸²⁾. Des molécules de tétra (4-bromophényle) porphyrine noté Br_4TPP (figure 86a) ont été déposées sur la surface d'or Au(111). Des atomes d'halogène sont utilisés car l'énergie de liaison carbone-halogène est très inférieure aux liaisons du cycle central. Le réseau covalent 2D obtenu dans la (figure 86b) a été formé par une réaction de polymérisation entre des molécules de Br_4TPP . Deux méthodes de formation de réseaux covalents sont proposées :

-méthode 1 : les molécules sont déposées intactes sur la surface puis activées par chauffage de l'échantillon. Dans ce cas, une réaction catalytique se produit où les atomes métalliques éliminent les halogènes pour que les molécules puissent former des liaisons C-C entre elles.

-Méthode 2 : les molécules sont activées dans l'évaporateur avant d'être déposées sur la surface. Dans ce cas, la surface métallique ne joue aucun rôle puisque les molécules sont activées avant le dépôt.

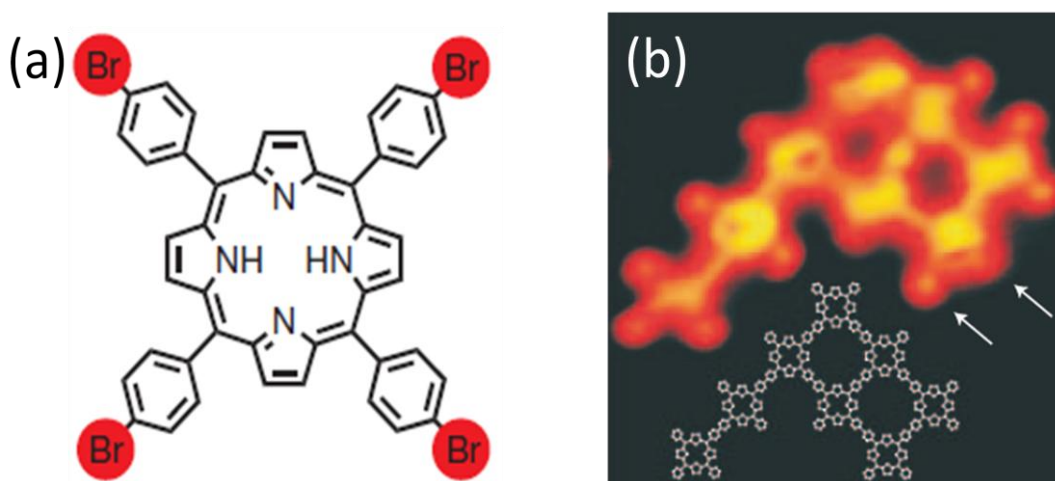


Figure 86: a) Molécule de tétra(4-bromophényle) porphyrine noté Br_4TPP ; b) Image STM ($8.5 \times 8.5 \text{ nm}^2$) d'un auto-assemblage de huit molécules de Br_4TPP d'après l'article de Grill et al (182)

Un autre exemple de réseau 2D de plus grande taille formé de deux molécules différentes liées par des liaisons covalentes est donné par Zwaneveld et al ⁽¹⁸³⁾. Les auteurs ont étudié la co-adsorption de molécules de 2,3,6,7,10,11-hexahydroxytriphénylène notées HHTP et de molécules de 1,4-benzènedibronic acide notées BDBA (figure 87a) adsorbées sur une surface d'argent Ag(111). Le réseau obtenu présente des structures hexagonales et quelques structures pentagonales dont la taille des nanopores est de l'ordre de 30 Å (figure 87b).

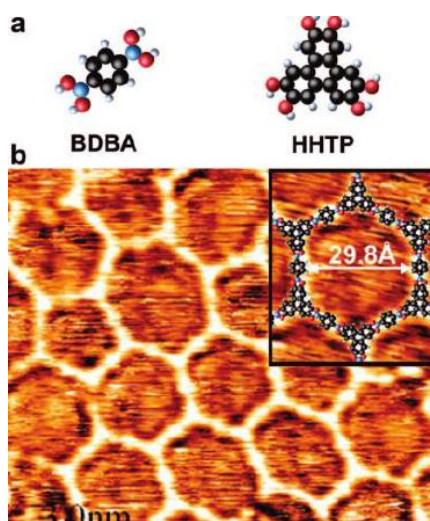


Figure 87: a) Structure chimique des molécules de BDBA et HHTP ; b) Image STM d'auto-assemblage de la co-adsorption des deux molécules sur Ag(111) ($I=1.7 \text{ nA}$, $V_s=-2.2 \text{ V}$) d'après l'article de Zwaneveld (183)

II. Auto-assemblage sur une surface isolante

Les travaux réalisés sur les isolants montrent que la croissance de réseaux moléculaires est difficile en raison des faibles interactions entre les molécules et la surface. L'existence d'une très faible énergie d'adsorption des molécules sur le substrat facilite la diffusion et limite les possibilités d'auto-assemblage ⁽¹⁸⁴⁾. Cette étude, effectuée par Nony et al ⁽¹⁸⁴⁾, présente le dépôt de molécules de chloro-(subphthalocyaninato) bore noté SubBc (figures 88a et 88b) sur la surface de KBr(001) sous ultra vide à température ambiante en utilisant un microscope à force atomique en mode non contact (nc-AFM). L'application d'un faisceau d'électrons à la surface de KBr conduit à la création de lacunes carrées ou triangulaires (figure 88c). Celles-ci limitent la diffusion des molécules sur la surface. La structure de cette surface permet aux molécules de SubBc de se mettre dans ces lacunes via des interactions intermoléculaires électrostatiques et des interactions de type Van der Waals.

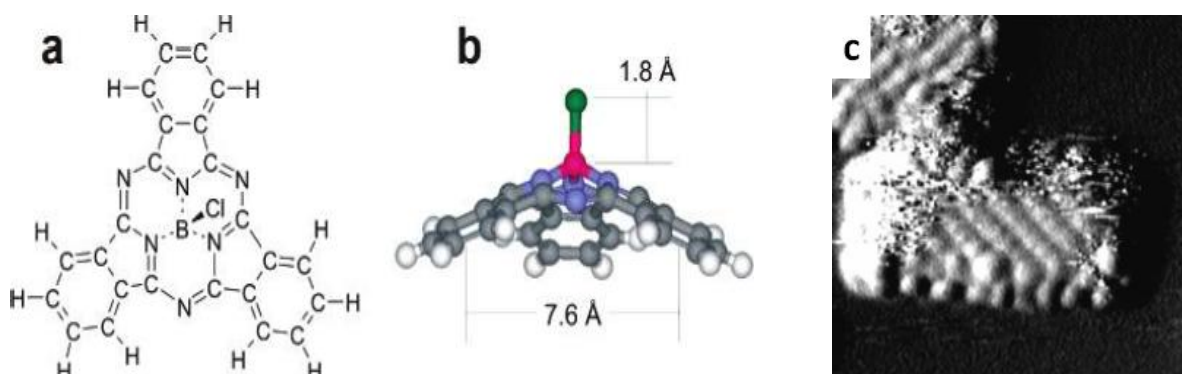


Figure 88: a, b) Structure chimique de la molécule de chloro-(subphthalocyaninato) bore notée SubBc (les couleurs verte, rose, bleue, grise et blanche correspondent aux atomes de chlore, bore, azote, carbone et hydrogène respectivement) ; c) Image nc-AFM du confinement de molécules de SubBc dans les lacunes sur la surface de KBr(001) d'après l'article de Nony et al (184)

III. Auto-assemblage sur surface semiconductrice

Du fait de la difficulté de réaliser des auto- assemblages sur une surface isolante, l'auto-assemblage des molécules organiques sur des surfaces semi conductrices a été également étudié. Malheureusement, la forte réactivité, en général, des surfaces semi conductrices réduit fortement la mobilité des molécules et leur possibilité de diffuser pour réaliser des auto-assemblages. Les assemblages supramoléculaires étudiés sont souvent guidés par les interactions entre les molécules et le substrat plutôt que par les interactions intermoléculaires. Dans le cas des surfaces de silicium, la présence de liaisons pendantes très réactives peut conduire à une forte interaction molécule-substrat pouvant aller jusqu'à la dissociation de la molécule ⁽¹⁸⁵⁾. Pour éviter ce problème, une solution consiste à passiver la surface soit par hydrogénation ⁽¹⁸⁶⁾ soit par dopage au bore.

Parmi les travaux effectués sur surface semiconductrice, nous pouvons citer les réseaux obtenus sur une surface de silicium via des liaisons covalentes, par exemple, un assemblage 1D de molécules rapporté par Hossain et al ⁽¹⁸⁷⁾, d'allyl marcaptan (de formules chimiques $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SH}$) sur une surface de Si(100) 2x1 via des interactions covalentes entre l'atome de silicium et l'atome de carbone. Nous pouvons également citer les travaux de Zhang et al ⁽¹⁸⁸⁾ portant sur la formation d'un auto-assemblage de molécules de pyrrole sur une surface de Si(111)- 7x7 à température ambiante. Lors de l'adsorption de cette molécule, une liaison chimique dative se crée entre l'adotome de

silicium et le pyrrole via l'atome d'azote dépendant de la configuration d'adsorption de la molécule. Cette interaction pré-réactionnelle entraîne ensuite la rupture de la liaison N-H du pyrrole. Dans cet exemple, l'atome d'hydrogène obtenu après dissociation se place sur un adatome voisin. Cette étude a permis d'envisager de nouvelles perspectives pour la fonctionnalisation des surfaces de silicium par des molécules organiques.

Une autre étude a été effectuée par Lopinski et ⁽¹⁸⁹⁾ al. Elle consistait à déposer une molécule de styrène sur une surface de silicium hydrogéné Si(100). Après réaction, un réseau 1D a été observé, caractérisé par une croissance d'une ligne de styrène (figure 89). On a pu également observer quelques liaisons pendantes résiduelles qui paraissent brillantes sur l'image STM.

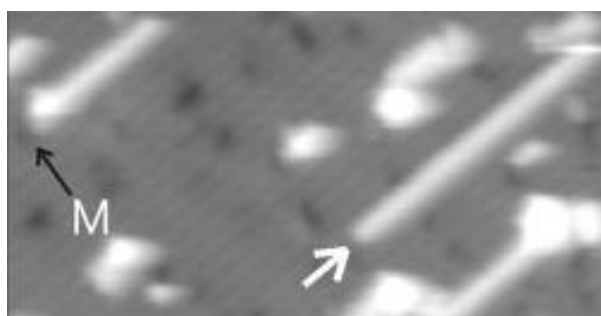


Figure 89: Image STM (250 Åx140Å) de la croissance d'une ligne de molécules de styrène sur une surface de H-Si(100) ($V_s = -2.1$ V, $I = 47$ pA) d'après l'article de Lopinski et al (189)

La flèche blanche désigne des liaisons pendantes qui mènent à la croissance des lignes de styrène alors que la lettre M présente un défaut indiquant la terminaison de la croissance de la ligne dans la partie supérieure gauche de l'image.

Comme autre exemple, nous pouvons citer l'étude menée par Harikumar et al ⁽¹⁹⁰⁾ sur une surface de silicium Si(100)2x1. Lors de cette étude, une molécule de 1,5-dichloropentane noté DCP possédant un moment dipolaire permanent a été déposée sur la surface de silicium à température ambiante. Le réseau obtenu ne présente qu'une croissance de quelques lignes de DCP qui sont perpendiculaires aux rangées de dimères de silicium. Un calcul ab-initio cité par les auteurs a montré que lorsqu'une première molécule se dépose sur la surface, les atomes des dimères de la rangée adjacente se déplacent verticalement suite à un transfert de charge des atomes de chlore vers le dimère adjacent. La modification localisée à la surface favorise l'adsorption d'une deuxième molécule et permet de propager de proche en proche le processus de croissance dans une direction. Les molécules adsorbées sur la ligne sont physisorbées et sont alignées dans le sens inverse du moment dipolaire de la DCP (figure 90).

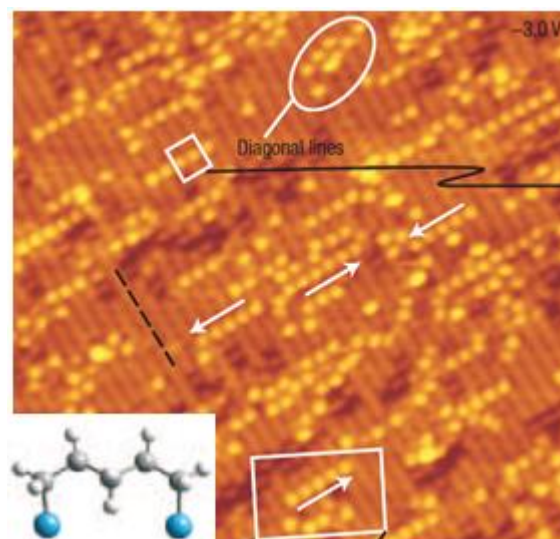


Figure 90: Image STM (270x270 Å) de la croissance de quelques lignes de DCP sur une surface de Si(100)2x1 ; en bas à gauche: Structure atomique de la molécule de 1, 5-DCP (en bleu, gris et blancs, les atomes de chlore, carbone et hydrogène respectivement) d'après l'article de Harikumar et al (190)

Sur la figure 90, les flèches blanches représentent le sens de croissance des lignes de DCP, les molécules isolées sont représentées par des taches brillantes à côté des dimères moins brillants.

D'après ce dernier exemple, nous pouvons remarquer la difficulté d'obtenir un réseau de grande taille sur une surface de silicium. La croissance des lignes est limitée par un taux de recouvrement insuffisant. La terminaison des lignes de molécules a été observée et elle est due à la présence d'un défaut de surface.

IV. Etude de l'adsorption de la molécule 1,3,5-tri(4-bromophényle benzène) notée TBB sur la surface Si(111)-B : TBB/SiB

1. Etude de l'adsorption de la molécule de TBB sur quelques substrats

La molécule de TBB (figure 91b) est constituée d'un cycle phényle central et de trois cycles bromophényles. C'est une molécule commerciale qui a déjà été déposée sur différents substrats isolants ou métalliques tels l'HOPG(001), l'argent Ag(100) et le cuivre Cu(111)⁽¹⁹¹⁾. Le dépôt de cette molécule sur HOPG (figures 91a et 91c) montre que les molécules s'autoassemblent via des liaisons hydrogène-halogène de type Br...H-C non covalentes. Le recuit réalisé à 320°C sur la surface d'HOPG présente une désorption totale des molécules de TBB. Dans le cas de dépôt des molécules TBB sur les surfaces métalliques de cuivre Cu(111) et d'argent Ag(100), la formation d'un réseau poreux est rapportée (figure 91d). Les observations STM montrent essentiellement des hexagones, des structures à bases de polygones, de pentagones, d'heptagones et d'octogones. Sur les images STM, on a également pu observer des protrusions sphériques singulières qui ont été attribuées à des agrégats d'atomes de cuivre assurant la formation d'un complexe métal-ligand. Après un recuit à 300°C (figure 91e), le réseau reste nanoporeux mais la distance entre deux molécules adjacentes devient constante, ce qui indique une transition d'un réseau poreux en interaction faible vers un réseau organique covalent qui reste stable jusqu'à 400°C.

Grâce à ces études, il est possible à partir d'une molécule commerciale de réaliser des assemblages nanoporeux sur des surfaces isolantes ou métalliques. Dans le cadre du projet ANR MISS, nous nous sommes proposés d'étudier la réalisation de réseaux nanoporeux de molécules de TBB sur une surface semiconductrice de Si(111) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-B.

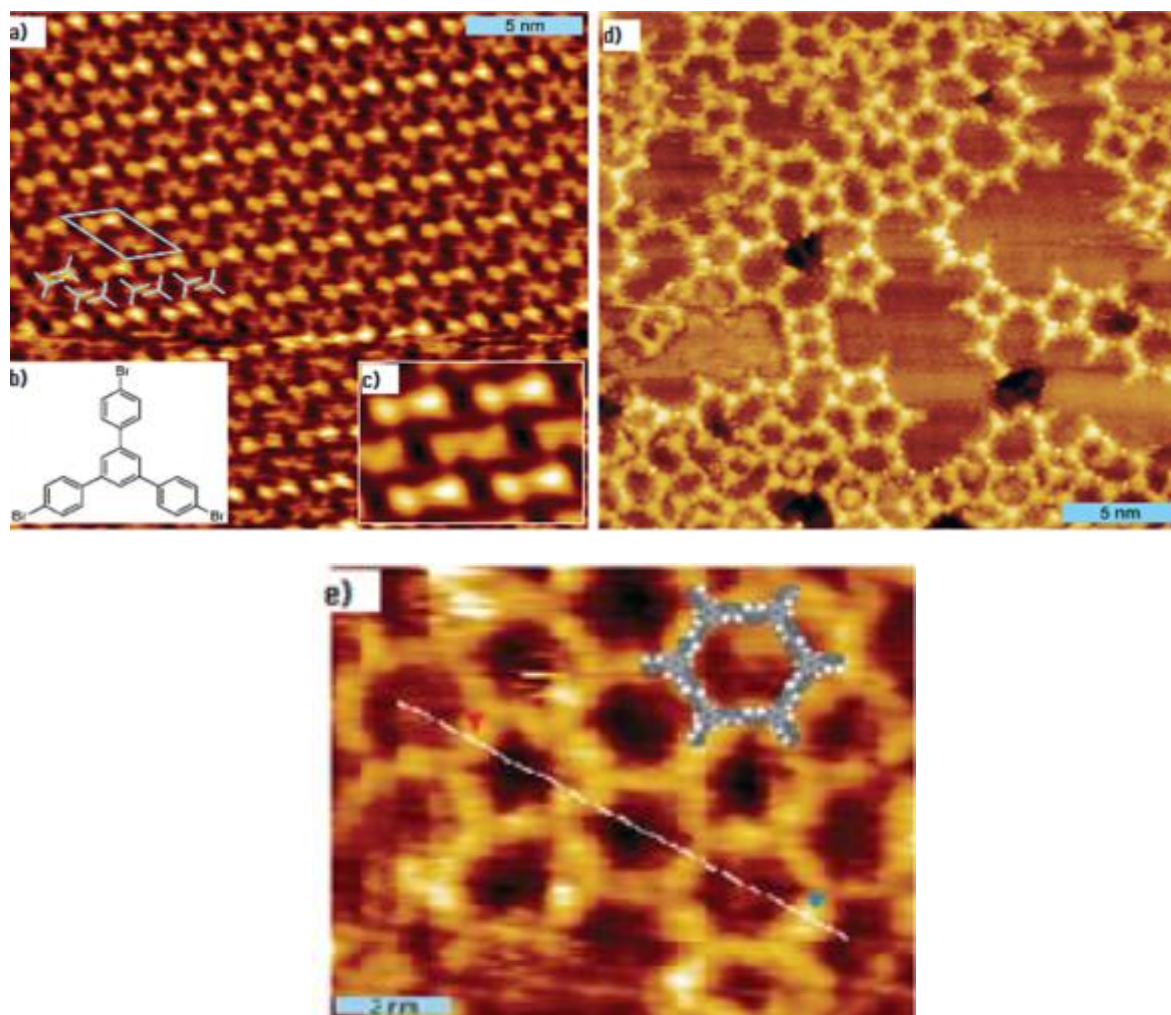


Figure 91: a) Image STM de 1,3,5-tri(4-bromophényles) benzène sur HOPG ($V=1.9$ V, $I=76$ pA) ; b) Structure moléculaire de TBB ; c) zoom du a) ; d) Image STM de TBB sur Cu(111) avant recuit ($V=-1.85$ V, $I=248$ pA) ; e) Image STM de TBB sur Cu(111) après recuit à 300°C d'après la référence de (191)

Dans le cas de l'adsorption de TBB sur SiB, je commencerai par exposer les résultats expérimentaux obtenus par Baris et al ⁽¹⁹²⁾ dans le cadre de sa thèse à FEMTO-ST (Montbéliard). Puis, je présenterai les résultats théoriques obtenus par la méthode DFT en utilisant le code VASP ⁽¹⁹³⁾.

2. Assemblage supramoléculaire de la molécule de TBB sur le substrat de SiB : résultats expérimentaux

Baris et al ⁽¹⁹²⁾ ont étudié l'assemblage supramoléculaire de la molécule de TBB (figure 92a) sur la surface de Si(111)-B. Le dépôt de cette molécule sur la surface de SiB à 100 K mène à la formation d'îlots de taille 800x800 nm². Le réseau obtenu correspond à un réseau supramoléculaire 2D nanoporeux présentant peu de défauts et stable jusqu'à 400 K (figure 92b). L'observation des images STM en haute résolution sur le bord du tapis moléculaire permet de mettre en évidence un réseau de TBB commensurable avec la surface de dimension 3x3 par rapport à la surface de Si(111)√3x√3 R30°-B. Dans la cellule unité ainsi construite, deux triangles équilatéraux contenant chacun trois protubérances peuvent être tracés. Les protubérances peuvent être regroupées par paire comme représenté dans la figure 92c. La distance mesurée entre deux protubérances d'un même triangle est égale à 0.67 nm (figure 92c) ce qui correspond à la distance séparant deux centres phényles d'une même molécule, alors que la distance entre deux protrusions appartenant à deux triangles différents est égale à 0.6 nm.

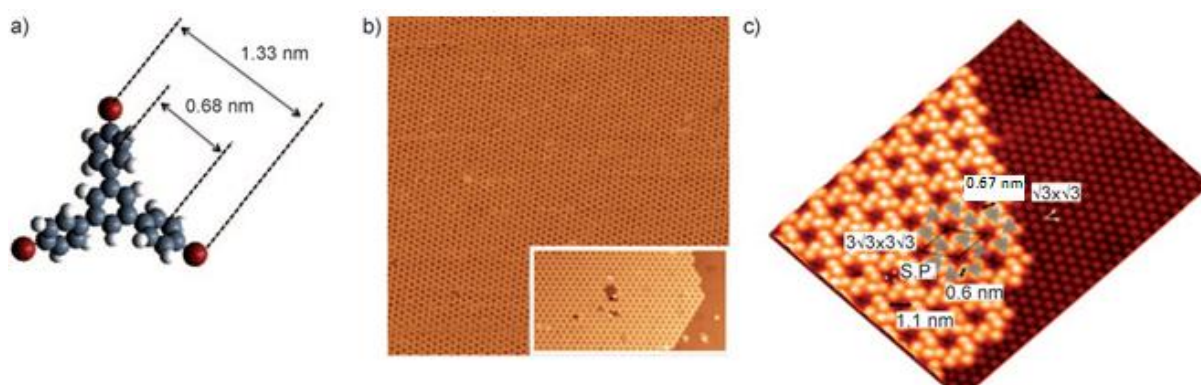


Figure 92: a) Modèle moléculaire de la molécule de TBB ; b) Image STM à grande échelle de l'adsorption de la molécule de TBB sur Si(111)-B ($V_s=2.5$ V, $I=0.034$ nA, 120x120 nm²) avec un zoom en bas à droite (80x50nm²) ; c) Image STM montrant les différentes mesures de distance, la cellule unité est représentée par un losange noir ($V_s=2.3$ V, $I=0.037$ nA, 15x15 nm²)(FEMTO-ST) d'après la référence (192)

A partir de ces différentes observations, les trois protrusions non appariées ont été attribuées à une seule molécule de TBB correspondant chacune à un bras bromophényle de la molécule de TBB. La figure 93 présente le modèle moléculaire proposé et superposé avec l'image STM. L'image STM montre qu'il est possible d'observer le substrat et le réseau supramoléculaire sur la même image. D'après cette figure, le centre de la molécule de TBB est localisé entre trois adatoms et l'axe passant par les atomes de brome de la molécule est tourné d'un angle de 30° par rapport à une rangée d'adatoms de silicium. Sur les images STM expérimentales, nous pouvons également observer, au centre du nanopore de forme hexagonale, trois protrusions que l'on peut attribuer à trois adatoms de silicium. Ces protrusions sont représentées par des points blancs sur l'image. Ainsi, la cellule unité comprend deux molécules tournées l'une par rapport à l'autre de 60°. On a donc deux orientations différentes pour les molécules de TBB notées A et B sur l'image STM (figure 93).

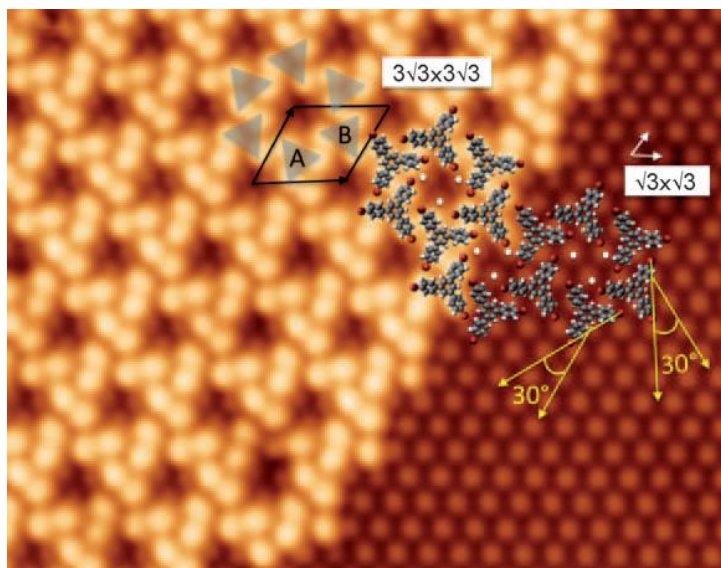


Figure 93 : Superposition du modèle moléculaire du TBB et l'image STM (FEMTO-ST) d'après la référence (192)

La superposition d'un modèle "ball and stick" sur les images STM peut permettre de donner une interprétation des observations expérimentales mais ne permet pas de rendre compte des interactions molécule/molécule et molécules/substrat. Dans le but d'approfondir les études expérimentales menées et d'expliquer le mécanisme d'adsorption et les interactions mises en jeu, nous avons donc effectué des calculs DFT en tenant compte des interactions de type Van der Waals.

3. Simulations numériques

Les calculs ont été effectués dans le cadre du code VASP, en utilisant pour l'énergie d'échange corrélation la fonctionnelle proposée par Perdew, Burke et Enzerhof (PBE) et en se basant soit sur l'approximation LDA, soit sur l'approximation du gradient généralisé GGA et en utilisant les pseudopotentiels PAW (Projector Augmented Wave) dans une base d'ondes planes. Une énergie de coupure de 400 eV a été choisie. Pour décrire la zone de Brillouin, nous avons pris un seul point k en raison de la grande taille de la cellule de calcul ($20.1 \text{ \AA} \times 20.1 \text{ \AA} \times 34 \text{ \AA}$). La structure ainsi obtenue est relaxée jusqu'à ce que la résultante des forces appliquée sur chaque atome soit inférieure à 0.01 eV/\AA^{-1} . Les calculs ont été réalisés en tenant compte des interactions dispersives. Dans ce dernier cas, nous avons retenu l'approche semi empirique proposée par Grimme pour sa facilité de mise en œuvre afin que les temps de calcul restent encore raisonnables.

Dans notre système, nous avons deux molécules par cellule unité. La cellule de calcul contient ainsi 228 atomes et la surface est constituée de cinq couches de silicium. Les atomes de bore occupent les positions S_5 au dessous des adatoms. Une couche d'hydrogène a été ajoutée pour saturer les liaisons pendantes arrières de notre structure. Pour tous les modèles, nous avons relaxé les molécules ainsi que les trois premières couches de la surface de Si(111)-B.

a. Etude structurale et énergétique

La molécule de TBB utilisée dans les calculs est présentée sur la figure 94, les atomes de brome, carbone et hydrogène sont représentés en rouge, bleu et blanc respectivement.

La cellule unité contient deux molécules placées selon les deux orientations différentes notées A et B observées sur les images STM expérimentales. Le réseau possède alors une périodicité 3×3 par rapport à la reconstruction $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ du Si(111)-B (figure 95). Le phényle central est placé entre trois adatoms de silicium et l'axe Br-Br est tourné après relaxation de $30^\circ \pm 1$ pour les deux molécules par rapport à la rangée des adatoms (figure 96) en accord avec les résultats expérimentaux obtenus ⁽¹⁹²⁾. Les atomes de brome sont situés entre trois adatoms de silicium avec des distances Br-adatoms comprises entre 4.95 Å et 5.52 Å pour les plus grandes distances et entre 3.97 Å et 4.14 Å pour les plus petites. Chaque phényle est localisé au-dessus d'un adatome de silicium à une distance qui varie de 3.55 Å à 3.88 Å. La distance entre deux bromophényles parallèles, notée $d_{\text{par}_{\text{cycle-cycle}}}$ représentée sur la figure 97 par une flèche bleue, est de 5.9 Å. La distance entre deux bromophényles perpendiculaire, notée par $d_{\text{per}_{\text{cycle-cycle}}}$ présentée sur la figure 97 par une flèche orange, est de 8.4 Å, et finalement, la distance entre un atome de brome et le centre d'un phényle opposé à cet atome de brome, notée par $d_{\text{per}_{\text{Br-cycle}}}$ et présentée sur la figure 97 par une flèche verte, est de 5.2 Å.

Les distances entre le cycle central et le plan des adatoms de silicium calculées dans le cadre de l'approximation GGA dans la référence (192) étaient de 3,86 Å et 3.96 Å pour les molécules d'orientation A et B respectivement. En tenant compte des interactions dispersives de Grimme, les distances molécule-adatome de silicium sont plus faibles et égales à 2.72 Å et 2.81 Å pour les molécules A et B respectivement.

Plusieurs essais ont été effectués afin d'obtenir le modèle le plus stable et la meilleure correspondance avec les résultats expérimentaux. C'est la rotation des cycles autour de l'axe formé par la liaison C-C entre deux phényles qui est délicate et qui peut influencer les images STM calculées. La configuration la plus stable énergétiquement et qui présente un bon accord avec les images STM expérimentales est obtenue lorsque les phényles les plus proches des deux molécules sont parallèles les uns par rapport aux autres.

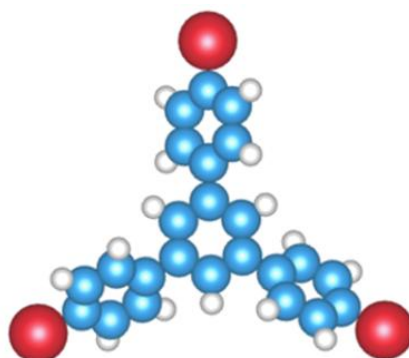


Figure 94: Structure atomique de la molécule de TBB utilisée dans les calculs DFT, les cercles rouges, bleus et blancs présentent les atomes de brome, carbone et hydrogène respectivement

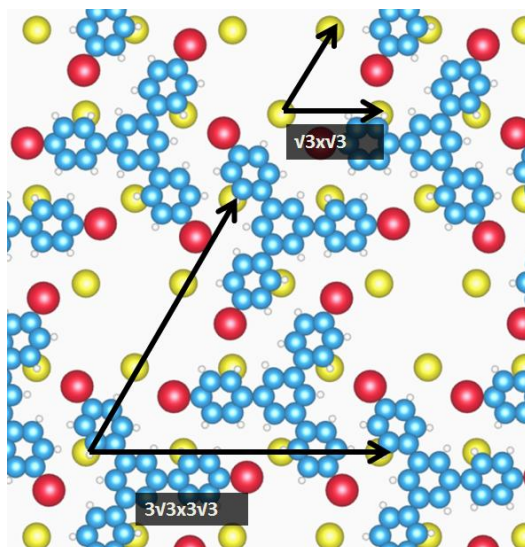


Figure 95: Commensurabilité entre le réseau de TBB et la surface de SiB, les cercles jaunes, rouges, bleus et blancs représentent les adatoms de silicium, les atomes de brome, carbone et hydrogène respectivement

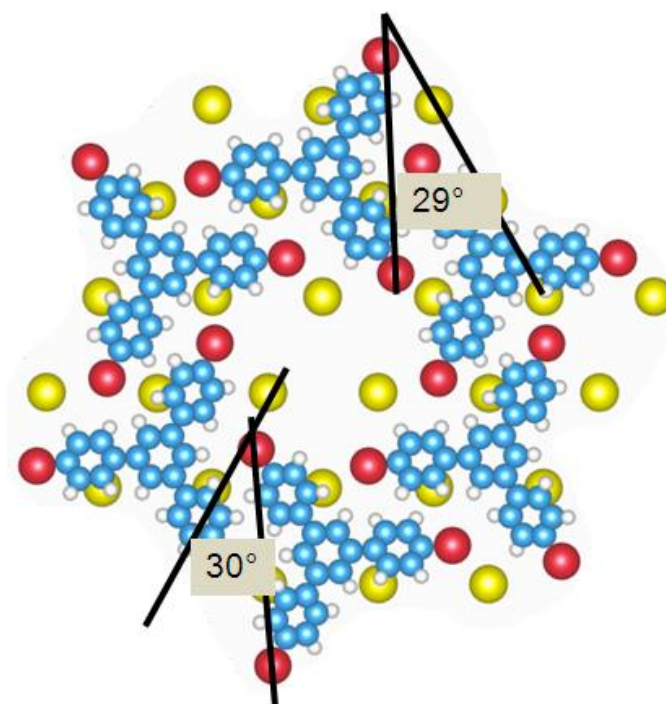


Figure 96: Vue de dessus de trois cellules unités présentant les différents angles, les cercles jaunes, rouges, bleus et blancs présentent les adatoms de silicium, les atomes de brome, carbone et hydrogène respectivement

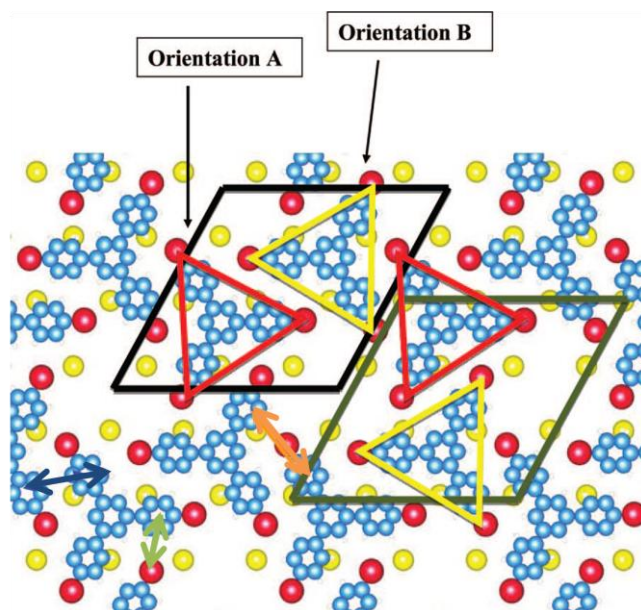


Figure 97 : Vue de dessus de la structure atomique de TBB déposées sur la surface SiB. La distance entre deux bromophényles parallèles, notée $d_{par_cycle-cycle}$, est représentée par une flèche bleue, la distance entre deux bromophényles perpendiculaires, notée par $d_{per_cycle-cycle}$, est représentée par une flèche orange, finalement, la distance entre un atome de brome et le centre d'un phényle opposé à cet atome de brome, notée par $d_{per_Br-cycle}$, est représentée par une flèche verte

Les molécules de TBB présentent une symétrie C3 et le réseau nanoporeux une périodicité commensurable avec la surface. Toutefois, une observation détaillée des résultats expérimentaux montre que selon la disposition des molécules A et B l'une par rapport à l'autre, deux orientations possibles du tapis moléculaire par rapport à la surface de Si(111)-B sont possibles. Nous pouvons donc avoir sur la surface deux réseaux chiraux à partir d'une molécule achirale. L'observation de réseaux chiraux a été déjà réalisée dans le cas des molécules HtB-HBC déposées sur une surface métallique de cuivre Cu(100) ⁽¹⁹⁴⁾. L'étude énergétique et conformationnelle des deux énantiomères, notés P et M, sont présentés sur la figure 98 et dans le tableau 14. Au niveau des énergies d'adsorption, les deux énantiomères ont des valeurs proches : l'énergie d'adsorption du P est de -3.44 eV alors que pour le M, elle est de -3.48 eV (tableau 14). Cependant, la différence d'énergie totale entre les deux énantiomères est encore plus faible et est égale à 0,01 eV.

Le calcul des énergies d'interactions et des énergies d'adsorption est effectué suivant les définitions ci-dessous:

❖ Energie d'adsorption

$$E_{ads} = E(\text{système total relaxé}) - 2 \times E(\text{molécule isolée}) - E(\text{substrat isolé}).$$

❖ Energie d'interaction molécule-molécule

$$E_{int}(\text{molécule-molécule}) = E(\text{deux molécules fixées}) - E(\text{molécule orientée A seule}) - E(\text{molécule orientée B seule}).$$

❖ Energie d'interaction molécule-substrat

$$E_{int}(\text{molécule-substrat}) = E(\text{deux molécules relaxées}) - E(\text{deux molécules fixées}) - E(\text{substrat fixé}).$$

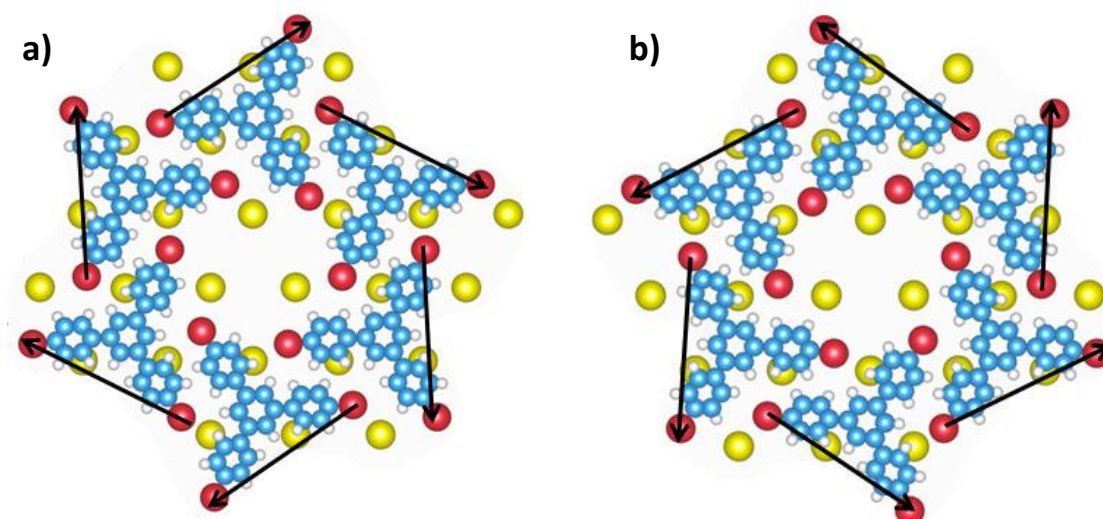


Figure 98: a) Structures atomiques de l'énantiomère P ; b) et de l'énantiomère M

Energie d'interaction (eV)	Enantiomère M	Enantiomère P
Molécule-Molécule	-0,81	-0,87
Molécules-Substrat	-2,66	-2,61
Energie totale	-3,47	-3,48

Tableau 14: Etude énergétique des deux énantiomères P et M

Dans la suite, nous nous intéressons, plus particulièrement, à l'étude de l'énantiomère P pour pouvoir comparer les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse avec ceux présentés dans la référence (192).

Plusieurs essais ont été effectués afin d'obtenir le modèle le plus stable et la meilleure correspondance avec les résultats expérimentaux. Le tableau suivant présente les résultats des énergies d'interaction pour différentes approximations : l'approximation du gradient généralisé (GGA) présentée dans l'article (192), l'approximation du gradient généralisé en tenant compte des forces de type Van der Waals (GGA-D) et l'approximation de la densité locale (LDA).

Energie d'interaction (eV)	GGA	GGA-D	LDA
Molécule-Molécule	+0.16	-0.87	-0.74
Molécule-Substrat	-1.07	-2.61	-2.52

Tableau 15: Calcul de l'énergie d'interaction pour différentes approximations

D'après le tableau 15, nous remarquons que l'interaction molécule-substrat est plus importante que l'interaction molécule-molécule quel que soit le type d'approximation utilisée. L'ensemble de ces résultats montre que l'interaction avec le substrat joue un rôle majeur dans la stabilisation du tapis moléculaire. En fonction des différentes approximations, nous constatons que l'énergie d'interaction entre les molécules varie. Elle est devenue attractive en tenant compte des forces de type Van der Waals et en LDA, alors qu'elle était répulsive en GGA⁽¹⁹²⁾. Cela est dû à la prise en compte des forces dispersives de Grimme en GGA+D ; cette approximation permet de rajouter un terme d'interaction attractif à longue distance qui favorise l'augmentation des énergies d'interaction. En ce qui concerne l'approximation LDA, celle-ci compense l'absence d'interaction de Van der Waals par une tendance à surestimer les énergies de liaison. Ainsi, les énergies d'interaction en LDA sont proches des énergies calculées en GGA+D. Nous avons poursuivi notre étude dans le cadre des calculs DFT-D.

Finalement, d'après l'étude énergétique, le tapis auto-organisé est stabilisé par les interactions molécules-substrat alors que les énergies d'interaction molécule-molécule sont plus faibles. Le substrat joue un rôle prépondérant dans la stabilité du tapis, alors que les interactions entre les molécules sont plus faibles.

Afin de mieux comprendre le type d'interaction entre les molécules et le substrat, nous avons effectué une étude électronique complète du système: calcul de la densité de charge, du Laplacien et de la différence de charge. Cette étude est complétée par des calculs d'image STM, soit dans l'approximation Tersoff-Hamann, soit à l'aide du code bSKAN.

b. Etude électronique et calcul d'images STM

❖ Densité de charge

Le calcul de la densité de charge montre qu'il n'y a pas de partage de charge, ni entre la molécule et le substrat (figure 99a), ni entre les molécules (figure 99b). Pour caractériser le type de liaison, nous avons effectué le calcul du Laplacien de la charge selon l'approche de Bader.

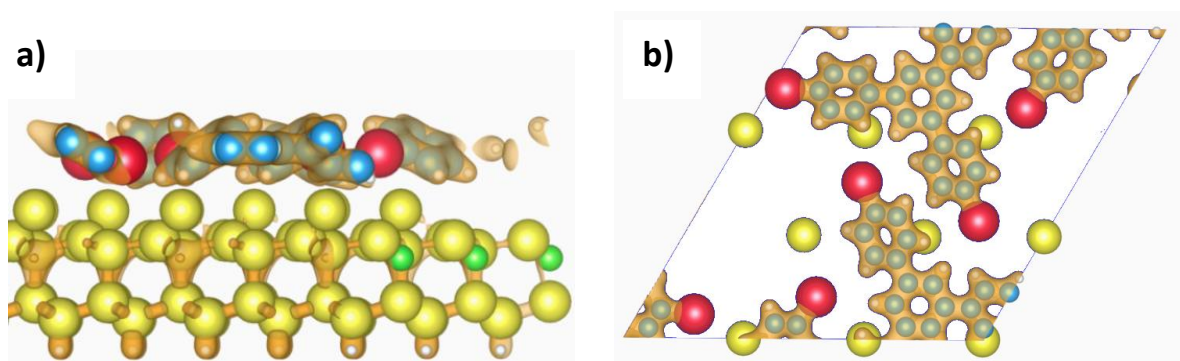


Figure 99: a) Vue de côté de la densité de charge de TBB sur la surface de SiB ; b) Vue de dessus de la densité de charge de TBB sur la surface de SiB. ($\rho = 0.02 \text{ e}/\text{\AA}^3$)

❖ Laplacien de la densité de charge

Le Laplacien de la densité de charge est noté par $\nabla^2\rho$. Nous rappelons que dans les régions où $\nabla^2(\rho)$ est négative, la densité électronique est partagée entre les deux atomes considérés et une liaison existe (covalente, ionique) entre ces atomes alors que si $\nabla^2(\rho)$ est positive, aucun partage de charge n'a lieu et la liaison entre les atomes considérés est plutôt de nature électrostatique ou de type Van der Waals. Le code de couleur que nous utilisons est le suivant $\nabla^2(\rho) < 0$: bleu (la valeur d'iso densité de surface est égale à $-0.5 \text{ e-}\text{\AA}^{-5}$), $\nabla^2(\rho) > 0$: jaune (la valeur d'iso densité de surface est égale à $+0.5 \text{ e-}\text{\AA}^{-5}$). L'analyse du Laplacien de la densité électronique montre l'absence du partage de charge entre les molécules et le substrat (figure 100a) et entre les molécules (figure 100b) confirmant ainsi l'étude de la densité de charge.

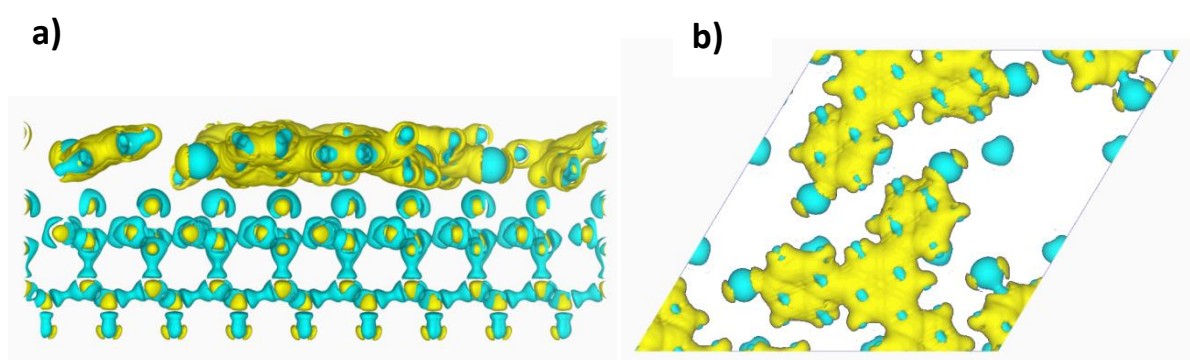


Figure 100: a) Vue de côté de la représentation du Laplacien de charge ; b) Vue de dessus de la représentation du Laplacien de charge ($\nabla^2(\rho) < 0$: bleu (la valeur d'iso densité de surface est égale à $-0.5 \text{ e-}\text{\AA}^{-5}$), $\nabla^2(\rho) > 0$: jaune (la valeur d'iso densité de surface est égale à $+0.5 \text{ e-}\text{\AA}^{-5}$))

Le calcul de la densité de charge et le calcul du Laplacien de la densité électronique montrent qu'il ne s'agit pas d'un auto-assemblage basé sur des liaisons covalentes puisqu'il n'y a pas de partage de charge, ni entre le tapis et le substrat, ni entre les molécules. Afin de visualiser le transfert de charge entre les molécules et le substrat, nous avons effectué un calcul de la différence de la densité de charge. Les résultats de ce calcul sont présentés sur la figure 101.

❖ Différence de densité de charge

Pour évaluer les transferts de charge entre les molécules et le substrat, la différence de densité de charge a été calculée et consiste à réaliser une différence entre le cas du réseau moléculaire sur le substrat Si(111)-B et le réseau moléculaire et le substrat pris indépendamment.

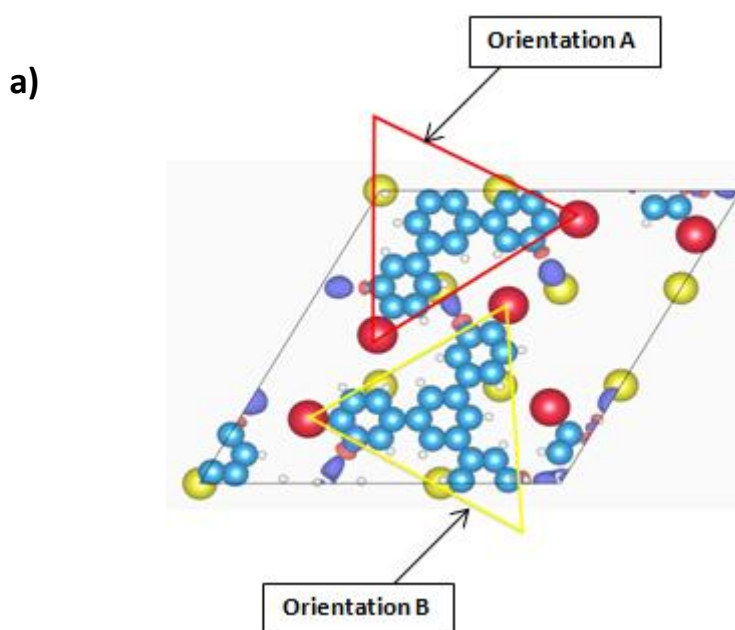
Sur la figure 101a, les deux orientations des molécules sont représentées par un triangle rouge pour l'orientation A et un triangle jaune pour le B. Les cercles bleus et rouges correspondent à la variation de la densité de charge positivement et négativement respectivement. Sur la figure 101b, les contours verts et oranges indiquent les modifications de la densité de charge entre les adatoms de silicium et les molécules. Les figures montrent que l'interaction entre les molécules et le substrat est essentiellement localisée entre les bromophényles et les adatoms de silicium. Plus spécifiquement,

pour la molécule A, la distribution de charge est localisée entre les bromophényles de cette molécule et les adatoms de silicium situés dans le nanopore. Alors que pour la molécule B, cette distribution de charge est située entre les bromophényles et les adatoms situés sous la molécule A. Le cycle central interagit peu avec le substrat puisque aucune différence de densité de charge n'a été observée. Par contre, les bromophényles, qui sont plus proches de la surface que le cycle central, interagissent plus fortement avec les adatoms de silicium.

A partir de ces informations, nous pouvons proposer un mécanisme d'interaction : suite à un transfert de charge de la liaison pendante localisée sur l'adatom de silicium vers l'atome de bore situé en dessous, les liaisons pendantes des adatoms de silicium sont chargées positivement. Les phényles qui sont riches en électrons, ressentent la charge positive située sur des adatoms et interagissent avec ces derniers. L'interaction entre les molécules et le substrat est essentiellement de type électrostatique.

Concernant les interactions molécules-molécules, l'étude énergétique montre que l'introduction d'un terme de Van der Waals permet de passer d'une interaction répulsive (+0,16 eV) à une interaction attractive (-1,07 eV). Ainsi, les interactions molécules-molécules sont essentiellement de type Van der Waals.

De possibles interactions π - π entre les cycles phényles devraient être faibles du fait d'une distance entre les cycles parallèles ou perpendiculaires trop importante (5,9 Å et 8,4 Å respectivement). Cependant, comme suggéré par Baris et al ⁽¹⁹²⁾, des interactions dipôles-dipôles comme les interactions C-Br- π pourraient être plus probables car la distance entre les atomes de Br et les phényles adjacents est plus faible (5,24 Å).



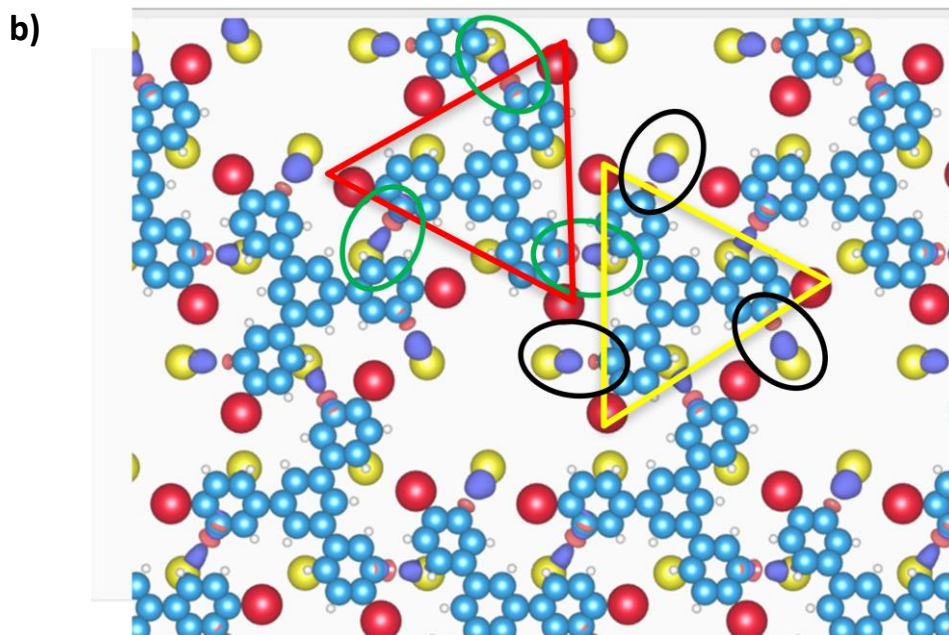


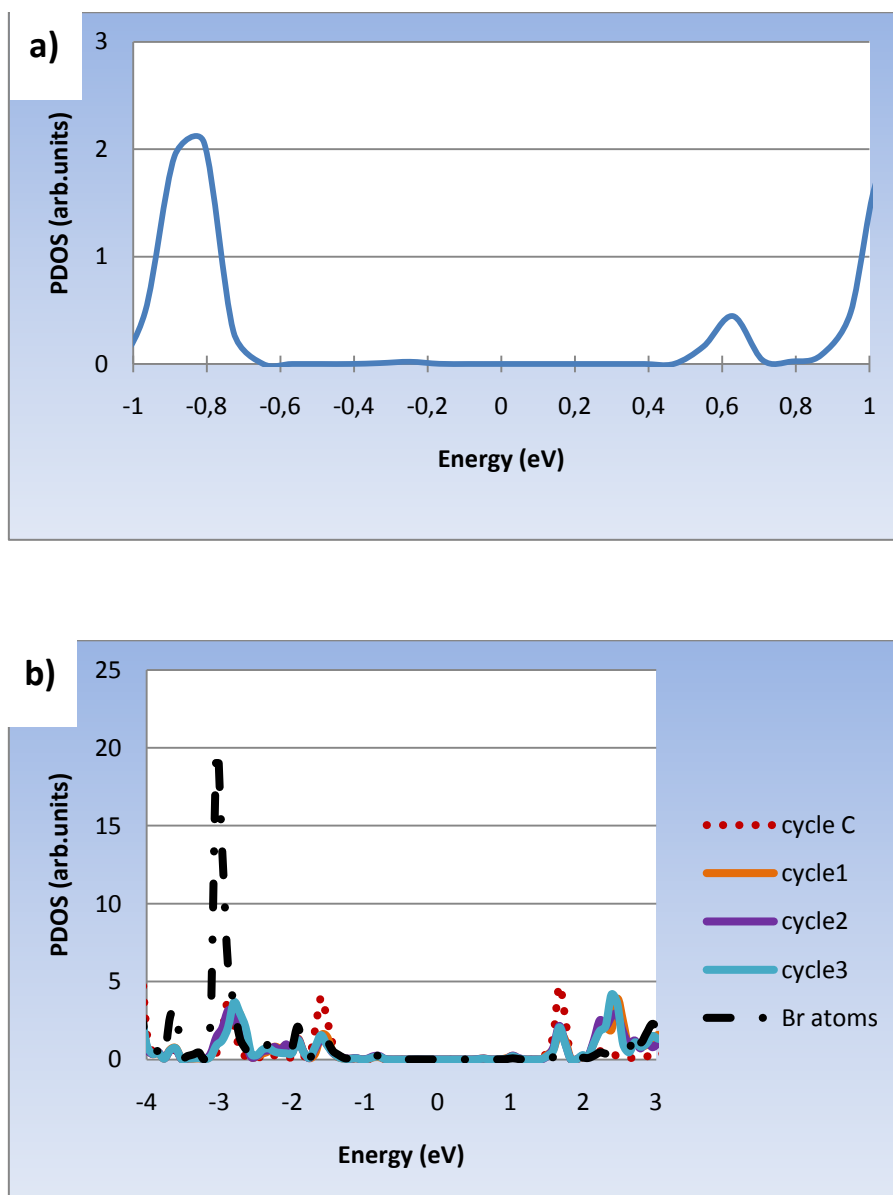
Figure 101: Vue de dessus des résultats de l'étude de la différence de la densité de charge : a) Cellule unité présentant les deux orientations de la molécule A et B ; b) Une cellule de calcul plus large, les cercles noirs et verts localisent les modifications de la charge

Nous pouvons conclure sur les interactions mises en jeu que :

- Les molécules A et B n'interagissent pas de la même manière avec le substrat : la molécule A interagit avec les adatoms situés dans le nanopore alors que la molécule B interagit avec les adatoms situés au dessous des phényles de l'autre molécule.
- L'auto-assemblage des molécules de TBB sur la surface de SiB est contrôlé par les interactions entre les bromophényles et les adatoms de silicium. Ces interactions semblent être de type électrostatique.
- Les calculs d'énergie indiquent la présence d'interactions de type Van der Waals entre les molécules.
- ❖ Densité d'état projetée

Dans le but de compléter l'étude de la structure électronique du système, nous avons calculé les densités d'état projetées (PDOS) pour les deux molécules (figure 102a). Nous avons grâce à cette approche, la densité d'état globale des molécules mais également accès à la contribution des différentes parties des molécules. Nous avons donc étudié la contribution du cycle central (noté par cycle C), des phényles (notés par cycle 1, cycle 2 et cycle 3) de la molécule ainsi que des atomes de brome de chaque molécule (figures 102b et 102c). Les PDOS des deux molécules sont tracés plus particulièrement entre -3 eV et +3 eV afin de situer la HOMO (highest occupied molecular orbital) qui est localisée à -0.82 eV ainsi que la LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) qui est située à +0.6 eV. Le gap ainsi obtenu théoriquement est de 1.42 eV (figure 102a). L'étude des courbes montre une absence de densité d'état à $E_F + 2.5$ eV pour les atomes de brome. Nous pouvons en déduire qu'ils ne sont pas observables à cette tension à l'aide du STM. Ceci est confirmé expérimentalement car les états électroniques de brome contribuent peu à l'image STM. De même dans les états pleins, les états électroniques du brome se situent principalement à -3 eV. Ainsi, pour faire apparaître sur les images STM, les états du brome, la tension appliquée devrait être de l'ordre de -3 eV. Ce qui n'a pas

été réalisé à notre connaissance. Pour les énergies intermédiaires comprises entre -3 eV à $+3$ eV, l'essentiel de la contribution à la PDOS provient des atomes de carbone. Si nous intéressons maintenant aux différents cycles phényles, nous constatons que le cycle central présente une densité d'état plus importante autour de $E_F + 1.8$ eV alors que les autres phényles présentent une densité d'état plus importante autour de $E_F + 2.4$ eV. En comparant ces résultats avec les observations expérimentales, aux tensions expérimentales de $+2.5$ V, seule la contribution des cycles phényles périphérique peut être observée.



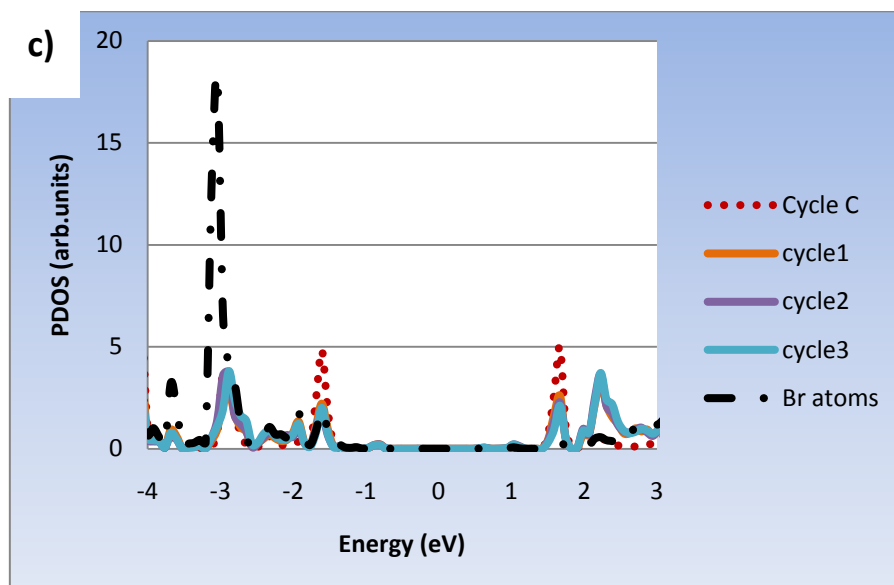


Figure 102: Densités d'état projetées (PDOS) : a) Pour les deux molécules ; b) Pour la molécule d'orientation A ; c) Pour la molécule d'orientation B

❖ Calcul des images STM

Le modèle atomique obtenu à partir de l'observation des images expérimentales, nous a permis d'étudier en DFT, la relaxation complète du système. Les calculs théoriques ont confirmé la stabilité des réseaux nano-poreux sur Si(111)-B d'un point de vue énergétique. L'étude électronique et le calcul de la PDOS nous ont permis de mieux comprendre les interactions entre les molécules et le substrat ainsi que l'importance de la PDOS dans l'interprétation des images STM obtenues expérimentalement. Afin de valider définitivement le modèle d'assemblage proposé, nous avons effectué un calcul d'image STM en utilisant le logiciel bSKAN. Expérimentalement ⁽¹⁹²⁾, les images STM ont été obtenues à +2.5 V et la cellule élémentaire est constituée de six protrusions regroupées par paire (figure 103a).

L'approche multi-diffusion proposée dans le cadre du code bSKAN des images STM a été effectuée en utilisant deux approches : l'approximation de Tersoff-Hamann ⁽⁵⁵⁾ qui correspond au calcul le plus simple des images STM et le code bSKAN ⁽⁶⁰⁾. D'après l'approche de Tersoff-Hamann, l'intensité du courant est proportionnelle à la densité électronique locale de la surface. La pointe n'est pas prise en compte. Ainsi dans nos calculs, nous considérons que le courant est proportionnel à l'intégrale de la densité de charge entre E_F et E_F+E pour les états vides et entre E_F et E_F-E pour les états pleins.

Avec le code bSKAN, nous introduisons une pointe STM et nous calculons les fonctions d'ondes de la pointe et celle de la surface séparément grâce au code VASP. A partir de ces données initiales, nous pouvons calculer le courant à travers le système entre deux électrodes métalliques et nous obtiendrons ainsi à calculer un courant tunnel théorique.

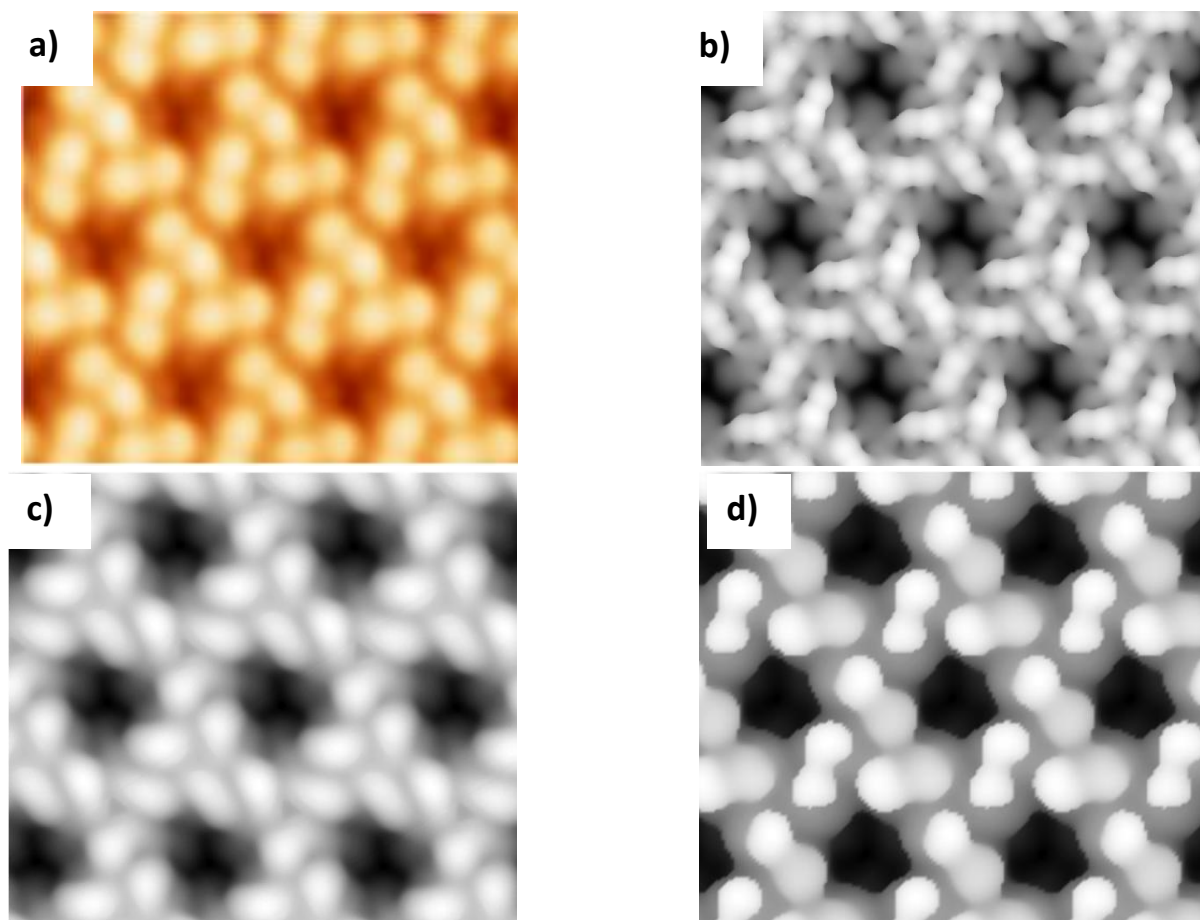


Figure 103 : Images STM de l'adsorption de la TBB sur le substrat de SiB pour l'énantiomère P: a) Image STM expérimentale ($V_s = +2.5$ V) (FEMTO-ST) b) Image STM calculée en utilisant l'approche de Tersoff-Hamann ($E = +2.5$ eV) ; c) Image STM calculée en utilisant l'approche de Tersoff-Hamann avec smoothing ($E = +2.5$ eV) ; d) Image STM calculée en utilisant le code bSKAN ($V = +2.5$ V) ; d) d'après l'article de Baris et al (192)

Le résultat obtenu par l'approche de Tersoff-Hamann est présenté sur la figure 103b. Sur cette image, les tâches correspondant aux cycles phényles des molécules de TBB sont allongées et non arrondies. Les trois protubérances au centre des nanopores sont visibles. Pour avoir une meilleure correspondance avec les images expérimentales, nous avons introduit une fonction mathématique permettant d'élargir les tâches. Ainsi, nous pouvons tenir compte d'une certaine convolution de la pointe STM avec la surface (figure 103c). Malgré cela, l'approche de Tersoff-Hamann ne permet pas d'avoir une bonne correspondance entre les images STM expérimentales et calculées.

Nous avons repris cette étude en utilisant l'approche multi-diffusion implantée dans le code bSKAN et permettant de tenir compte d'une pointe réelle. Ce calcul a été effectué à une tension de +2.5 V en utilisant une pointe pyramidale constituée de 82 atomes de tungstène. L'image obtenue est présentée sur la figure 103d, elle montre que chaque triangle contient six protrusions rondes regroupées par paires. Dans ce cas la convolution des états vides de la pointe avec les états vides des molécules permet d'obtenir une réponse du système en meilleure adéquation avec les observations

expérimentales. En effet, les tâches sont plus arrondies et appareillées par paire comme observé expérimentalement (figure 104).

Le même calcul a été effectué pour l'énantiomère M et nous obtenons un bon accord entre les images STM expérimentale et celles obtenues en utilisant le code bSKAN. Les résultats sont présentés sur la figure 105.

A partir de ces résultats, nous mettons en évidence l'importance de la prise en compte de la pointe STM dans le calcul des images STM pour avoir une meilleure correspondance avec les images STM expérimentales.

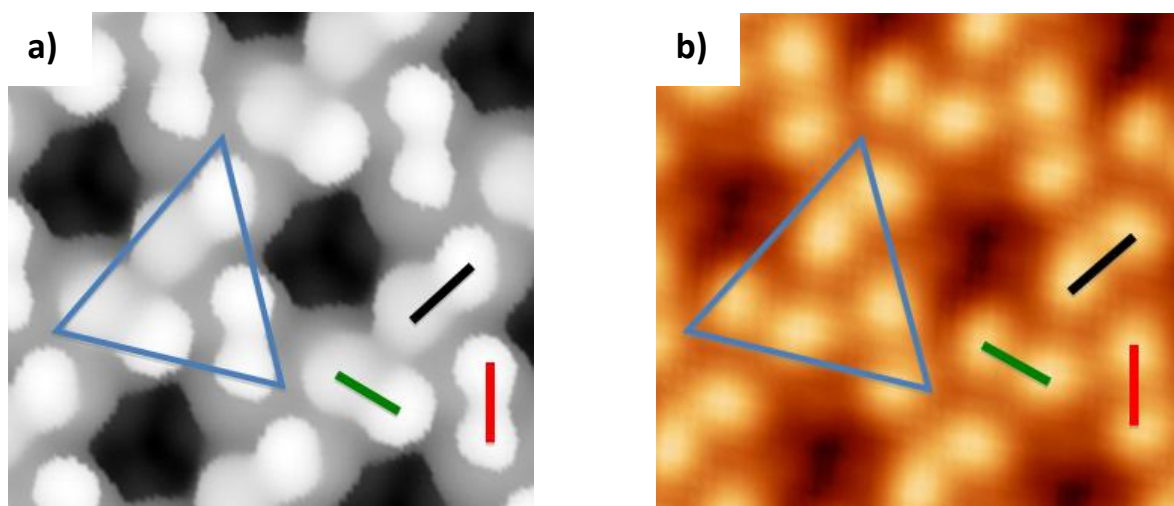


Figure 104: Image STM a) Image calculée en utilisant le code bSKAN ; b) Image STM expérimentale (FEMTO-ST)

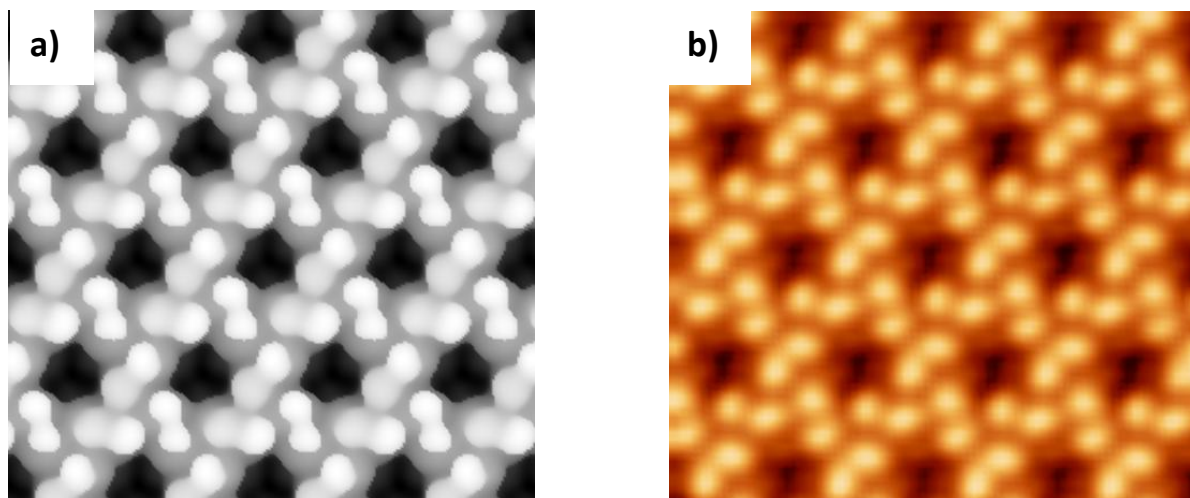


Figure 105: Image STM de l'adsorption de la TBB sur le substrat de SiB pour l'énantiomère M : a) Image calculée en utilisant le code bSKAN ; b) Image STM expérimentale (FEMTO-ST)

La bonne correspondance entre les images STM calculées et expérimentales permet maintenant l'interprétation directe des protrusions observées. Sur la figure 106, La superposition du modèle atomique sur les images théoriques permet de mettre en évidence que les trois paires de protrusions observées proviennent des états électroniques des bromophényles des molécules TBB et que les

trois protrusions localisées dans le nanopore correspondent aux adatoms de silicium. Ainsi, le cycle central et les atomes de brome présentent des intensités plus faibles comme nous l'avons remarqué dans le cadre de l'étude de la PDOS.

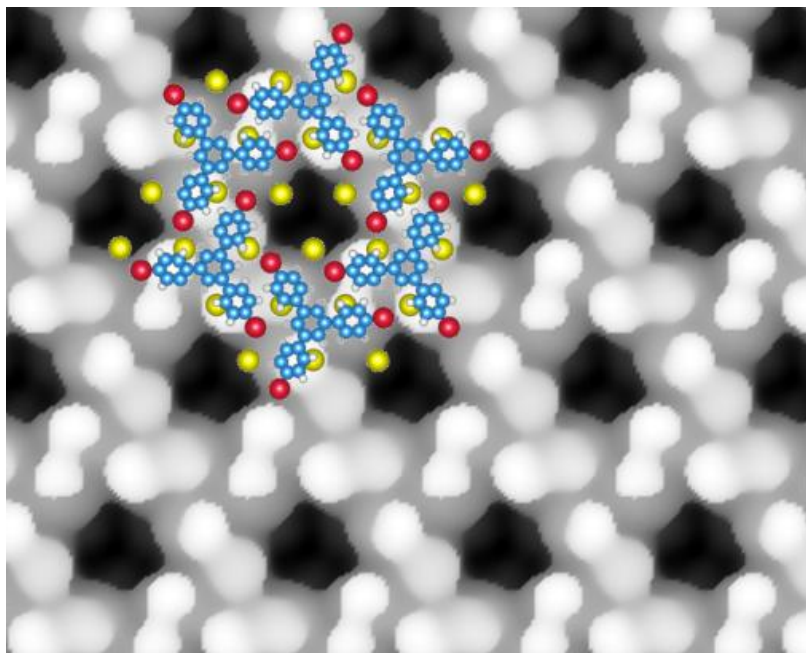


Figure 106: Superposition de la structure atomique de la molécule de TBB et de l'image STM calculée

4. Conclusion

Dans cette partie, nous avons effectué un calcul DFT-D de l'adsorption des molécules de TBB sur la surface de Si(111)-B. En optimisant la structure atomique, nous avons déterminé la conformation la plus stable grâce à l'étude énergétique. Les résultats obtenus dans le cadre de la DFT-D ont été comparés avec ceux obtenus dans un article précédent qui utilisait l'approximation GGA⁽¹⁹²⁾. Le travail a été complété par une étude de la structure électronique projetée (PDOS) et de la densité de charge. Le Laplacien et la différence de charge ont également été calculés afin de caractériser le type des interactions molécule/molécule et molécules/substrat. A partir de l'ensemble de ces résultats, des images STM théoriques ont été calculées par deux approches différentes : l'approche de Tersoff-Hamann et l'approche multi diffusion dans le cadre du code bSKAN. Cette double approche nous a permis de comparer les images obtenues par le calcul avec celles obtenues expérimentalement présentées dans la référence (192).

D'après cette étude, nous avons montré :

- ✓ **Chiralité du réseau** : le réseau obtenu suite à l'adsorption des molécules de TBB sur la surface de Si(111)-B est chiral. Nous avons montré qu'il a été possible d'obtenir deux énantiomères P et M à partir d'une molécule achirale.
- ✓ **Stabilité de l'auto-assemblage** : le calcul des énergies d'interaction a montré que la formation du tapis est contrôlée par le substrat et que ce dernier joue un rôle majeur dans la stabilité de l'auto-assemblage supramoléculaire.

- ✓ **Rôle des interactions de Van der Waals** : la prise en compte du terme correctif de Grimme a modifié l'énergie d'interaction molécule-molécule qui était répulsive dans le cadre l'approximation GGA ⁽¹⁹²⁾ : elle est devenue attractive en tenant compte des interactions dispersives.
- ✓ **Type des interactions** : Le calcul de la densité de charge, du Laplacien et de la différence de charge ont permis d'identifier le type d'interaction entre les molécules et le substrat. Elles ne sont pas de type covalent puisqu'il n'y a pas de partage de charge, ni entre les molécules et le substrat, ni entre les molécules. Les interactions entre les molécules et le substrat sont essentiellement électrostatiques. Tandis que les interactions molécule-molécule sont de type Van der Waals.
- ✓ **Images STM calculées** : les images STM ont été calculées par deux approches différentes. Les images calculées par l'approche de Tersoff-Hamann présentent des différences avec celles obtenues expérimentalement, alors que les images obtenues par le code bSKAN présentent un bon accord avec les images STM expérimentales.
- ✓ **Densités d'état projetées** : le calcul des densités d'état projetées (PDOS) a permis d'expliquer la faible intensité des atomes de brome et du cycle central à +2.5 V.
- ✓ **Rôle de la pointe STM** : d'après le calcul des images STM, nous pouvons conclure qu'il faut tenir compte de la pointe dans le calcul des images STM pour une meilleure correspondance avec l'expérience.

Chapitre 7

Etude comparative de l'adsorption de différents tapis moléculaires sur SiB

Sommaire

I.	Introduction.....	153
II.	Etude expérimentale.....	154
III.	Etude structurale et énergétique.....	155
IV.	Etude électronique.....	158
1.	Densités d'état projetées.....	158
2.	Différence de la densité de charge entre les molécules.....	160
a.	Molécule de TBB.....	160
b.	Molécule de TIB.....	161
c.	Molécule de THB.....	161
d.	Conclusion et comparaison.....	162
3.	Différence de la densité de charge entre la molécule et le substrat.....	162
a.	Réseau TIB/SiB.....	162
b.	Réseau THB/SiB.....	163
c.	Conclusion et comparaison.....	164
V.	Conclusion.....	164

I. Introduction

Après avoir étudié l'adsorption de la molécule 1,3,5-tri(4-bromophényle benzène) (figure 107a) sur la surface de Si(111)-B et dans le but de compléter cette étude, nous avons également effectué une étude de l'adsorption des molécules de 1,3,5-tri(4-iodophényle benzène) notées TIB (figure 107b) et de 1,3,5-triphenylbenzene notées THB (figure 107c) afin d'évaluer le rôle joué par la nature chimique de l'atome situé aux extrémités de la molécule (brome (Br), iode (I) ou hydrogène (H)). La distance entre les atomes des extrémités varie d'une molécule à l'autre, elle est de 1.35 nm pour la molécule de TIB, de 1.31 nm pour la molécule de TBB et de 1.18 nm pour la molécule de THB.

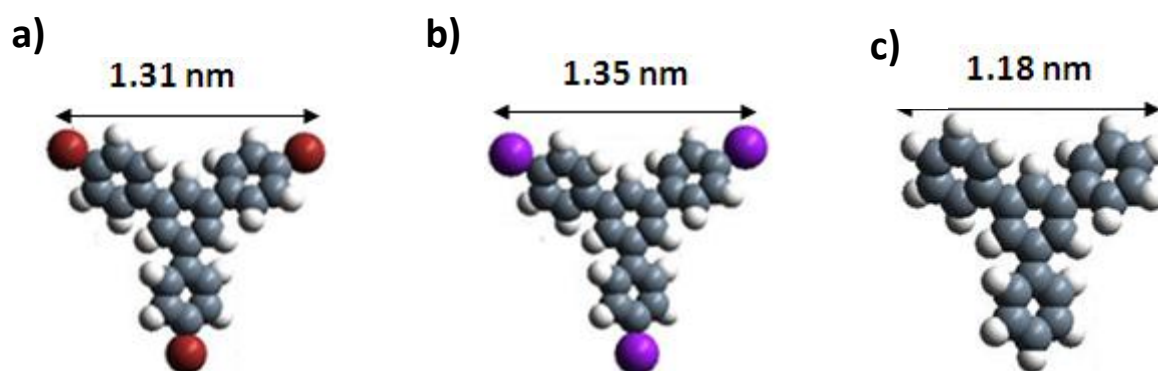


Figure 107: a) Molécule de 1,3,5-tri(4-iodophényle benzène) notée TIB ; b) Molécule de 1,3,5-tri(4-bromophényle benzène) ; c) Molécule de 1,3,5-triphenylbenzene noté THB ; les cercles gris, blancs, violets et rouges présentent les atomes de carbone, hydrogène, iode et brome respectivement

Ces trois atomes de brome, d'iode et d'hydrogène n'ont pas la même électronégativité, ni le même rayon covalent (tableau 16). En fait, l'atome de brome est le plus électronégatif, puis l'atome d'iode alors que l'atome d'hydrogène est l'atome le moins électronégatif. Concernant la taille des rayons covalents ⁽¹⁹⁵⁾, l'atome d'iode a le plus grand rayon, ensuite l'atome de brome et enfin l'atome d'hydrogène. Nous essayerons à partir d'une étude énergétique et électronique de déterminer l'impact du choix de la terminaison (halogène ou hydrogène) sur l'organisation de l'auto-assemblage et sur le type d'interaction mis en jeu.

Atome	Iode	Brome	Hydrogène
Electronégativité (Pauling)	2.66	2.96	2.2
Rayon covalent (Å) ⁽¹⁹⁵⁾	2.10	1.90	1.09

Tableau 16: Valeurs d'électronégativité et de rayon covalent pour les atomes de brome, iode et hydrogène

II. Etude expérimentale

Y. Makoudi et al ⁽¹⁹⁶⁾ ont étudié expérimentalement l'adsorption de molécules de TIB et THB sur la surface Si(111)-B. D'après les auteurs, l'adsorption de la molécule de TIB sur cette surface donne un réseau nanoporeux similaire à celui obtenu dans le cas de l'adsorption de la molécule de TBB sur cette même surface (figure 108a). Ainsi, la substitution d'un atome de brome par un atome d'iode n'a pas d'effet sur le réseau supramoléculaire. Le réseau TIB/SiB est stable entre 100 et 300 K ⁽¹⁹⁶⁾.

Cependant, l'adsorption de la molécule de THB sur la surface de Si(111)-B aboutit à la formation d'un réseau compact (figure 108b), contrairement aux molécules de TBB et de TIB où des réseaux nanoporeux avaient été obtenus. Les auteurs ⁽¹⁹⁶⁾ émettent l'hypothèse que les interactions dans le réseau compact THB/SiB sont de type Van der Waals tandis que les interactions dans le réseau nanoporeux TIB/SiB sont dues aux interactions entre les atomes d'iodes d'une molécule et les atomes d'hydrogène appartenant à la deuxième molécule.

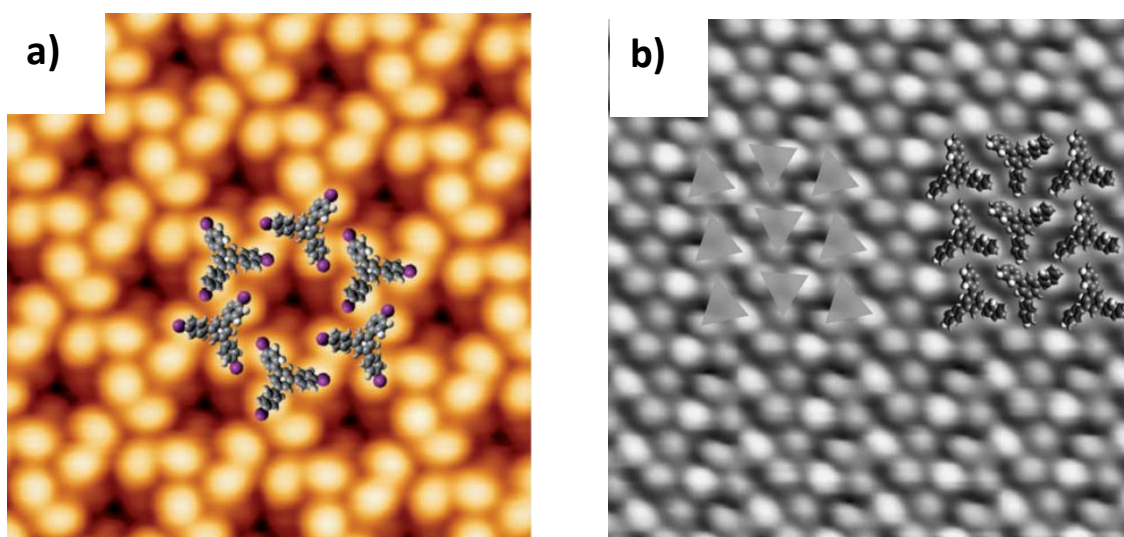


Figure 108: a) Image STM du réseau nanoporeux de la molécule de TIB sur la surface Si(111)-B ($V_s=+2.4$ V, $I=0.06$ nA, 7×7 nm², 77 K) ; b) Image STM du réseau compact de la molécule de THB sur la surface Si(111)-B ($V_s=+2.0$ V, $I=0.06$ nA, 10×10 nm², 100 K). D'après l'article (196)

Pour compléter ce travail expérimental et notre première étude théorique concernant le réseau TBB/SiB, nous avons effectué une étude DFT-D de l'adsorption de molécules de TIB et de THB sur la surface Si(111)-B. Pour le réseau THB/SiB, nous avons considéré que le réseau THB était un réseau nanoporeux identique à ceux observés pour les molécules de TBB et de TIB. Ce réseau nanoporeux pour le THB n'a pas été observé expérimentalement. Cependant, le fait de conserver la même structure atomique pour les trois réseaux nous permet de les comparer directement et de comprendre l'effet des atomes situés aux extrémités des molécules sur la formation des réseaux et le type d'interaction mis en jeu.

III. Etude structurale et énergétique

Nous avons effectué une étude de la molécule de TIB similaire à celle de la molécule de TBB présentée dans le chapitre précédent. Deux enroulements P et M ont été également observés. La différence énergétique entre les deux modèles est de 0,05 eV (tableau 17). Le réseau de TIB est plus stable que le réseau de la molécule de TBB. Cette différence peut être attribuée à une légère différence de position au niveau des structures atomiques. En effet, dans l'enroulement M, l'une des molécules de TIB est tournée de 30° et l'autre de 32° par rapport aux rangées des adatoms, tandis que dans l'enroulement P, l'une des molécules de TIB est tournée de 30° et la seconde de 34° par rapport aux rangées des adatoms (figure 109). Dans ce cas également, le substrat joue un rôle primordial sur la stabilité du réseau : les interactions molécules-substrat sont plus importantes que les interactions molécule-molécule (tableau 17).

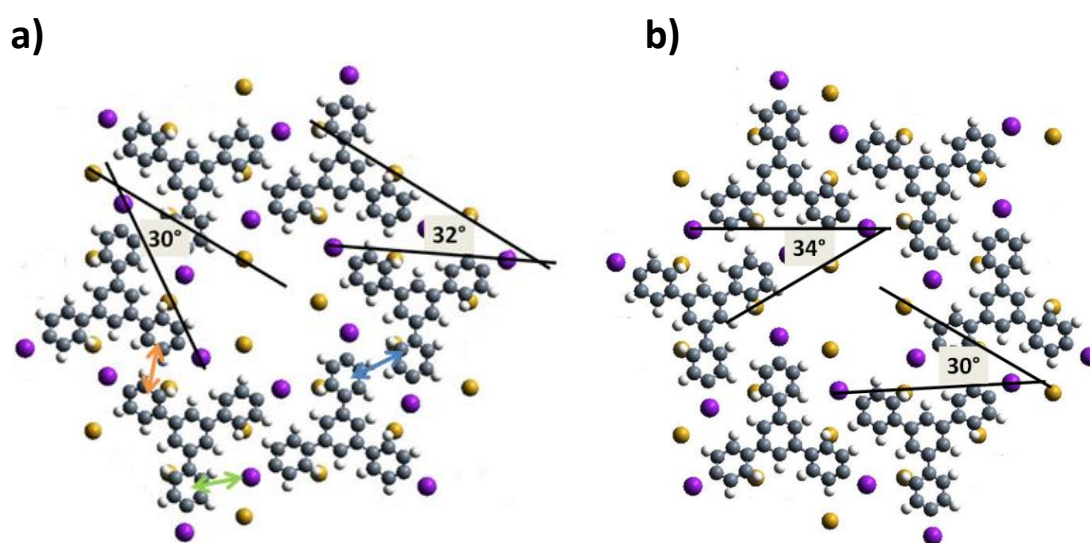


Figure 109: Vue de dessus de trois cellules unitaires présentant les angles entre les atomes d'iode des extrémités et la rangée des adatoms. Les cercles jaunes, violets, gris et blancs représentent les adatoms de silicium, les atomes d'iode, de carbone et d'hydrogène respectivement ; a) Enantiomère M ; b) Enantiomère P. La distance entre deux iodophényles parallèles, notée $d_{par_cycle-cycle}$, est représentée par une flèche bleue, la distance entre deux iodophényles perpendiculaire, notée par $d_{per_cycle-cycle}$, est représentée par une flèche orange, la distance entre un atome d'iode et le centre d'un phényle opposé à cet atome d'iode, notée par $d_{per_I-cycle}$, est représentée par une flèche verte

Energie d'interaction (eV)	Enantiomère M	Enantiomère P
Molécule-Molécule	-1,05	-1,11
Molécules-Substrat	-2,89	-2,88
Energie totale	-3,94	-3,99

Tableau 17: Etude énergétique de deux énantiomères P et M de l'adsorption de TIB sur Si(111)-B

Nous ne nous intéressons, par la suite, qu'au modèle P. Les atomes d'iode sont situés entre trois adatoms de silicium avec des distances I-adatoms comprises entre 5.75 Å et 5.77 Å pour les plus grandes distances et entre 3.77 Å et 3.80 Å pour les plus petites. Chaque phényle est localisé au-dessus d'un adatome de silicium avec une distance qui varie de 3.57 Å à 3.92 Å. La distance entre deux iodophényles parallèles notée $d_{\text{par}_{\text{cycle-cycle}}}$ est de 5.9 Å, la distance entre deux iodo-phényles perpendiculaire, notée $d_{\text{per}_{\text{cycle-cycle}}}$, est de 8.3 Å et, finalement, la distance entre un atome d'iode et le centre d'un phényle opposé à cet atome d'iode, notée $d_{\text{per}_{\text{I-cycle}}}$, est de 4.8 Å.

Pour l'adsorption des molécules de THB dans un réseau nanoporeux, des études structurale, énergétique et électronique ont été effectuées pour un seul enroulement : l'enroulement P. L'une des molécules de TIB est tournée de 28° et l'autre de 29° par rapport aux rangées des adatoms (figure 110). Les atomes d'hydrogène sont situés entre trois adatoms de silicium avec des distances H-adatoms comprises entre 4.85 Å et 4.89 Å pour les plus grandes distances et entre 4.37 Å et 4.43 Å pour les plus petites. Chaque phényle est localisé au-dessus d'un adatome de silicium avec une distance qui varie de 3.51 Å à 3.79 Å. La distance entre deux triphénylebenzènes parallèles, notée $d_{\text{par}_{\text{cycle-cycle}}}$, est de 6.1 Å, la distance entre deux triphénylebenzènes perpendiculaire, notée $d_{\text{per}_{\text{cycle-cycle}}}$, est de 8.2 Å et, finalement, la distance entre un atome d'hydrogène et le centre d'un phényle opposé à cet atome d'hydrogène, notée $d_{\text{per}_{\text{H-cycle}}}$, est de 5.8 Å.

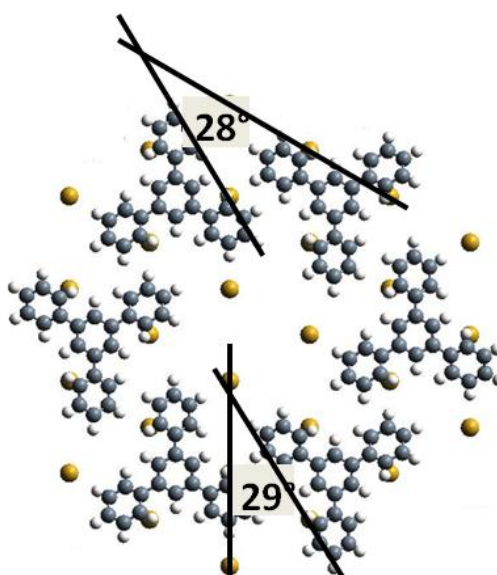


Figure 110: Vue de dessus de trois cellules unitaires présentant les différents angles entre les atomes d'hydrogène situés aux extrémités de la molécule et les rangées d'adatoms. Les cercles jaunes, gris et blancs représentent les adatoms de silicium, les atomes de carbone et d'hydrogène respectivement

Le tableau 18 présente les résultats de l'étude énergétique de l'adsorption de molécules de THB sur la surface Si(111)-B dans le cadre d'un tapis moléculaire nanoporeux. Ce réseau de THB qui n'a pas été observé expérimentalement présente, dans le cadre des calculs DFT-D, une très bonne stabilité énergétique. L'interaction molécules/substrat est plus forte que l'interaction molécule/molécule, comme constaté précédemment pour les deux autres types de réseaux : TBB/SiB et TIB/SiB.

Energie d'interaction (eV)	THB (enroulement P)
Molécule-Molécule	-0.33
Molécules-Substrat	-2.31
Energie totale	-2.64

Tableau 18: Etude énergétique de l'adsorption de THB sur Si(111)-B

Le tableau 19 présente une comparaison énergétique et structurale entre les trois réseaux moléculaires TBB/SiB, TIB/SiB et THB/SiB. Énergétiquement, le tapis de TIB sur SiB est le plus stable, ensuite vient le tapis TBB/SiB et enfin le tapis THB/SiB. Cette différence ne peut apparemment pas s'expliquer simplement par l'électronégativité des atomes d'iode, de brome et dihydrogène. D'après le tableau 16, l'atome de brome est plus électronégatif que les atomes d'iode et d'hydrogène. Or, les énergies d'adsorption ne suivent pas cet ordre. Cette différence peut être probablement liée à l'effet de la taille de l'atome d'iode qui est l'atome ayant le rayon covalent le plus grand par rapport à l'atome de brome. L'atome d'hydrogène a le rayon le plus faible. Cela a pour conséquence que la longueur C-I est plus grande que celles de C-Br et C-H. Cette différence peut également provenir de la polarisabilité des atomes des extrémités ($I > Br >> H$) qui suit le même ordre énergétique.

De plus, nous avons mesuré les distances entre les atomes de l'extrémité d'une molécule et les atomes d'hydrogène appartenant au cycle central de la deuxième molécule : dans le cas de la molécule de TIB, cette distance est égale à 3.58 Å, dans le cas de la molécule de TBB, elle est égale à 3.67 Å et dans le cas de la molécule de THB, cette distance est égale à 4.14 Å en moyenne. Cette variation dans la distance entre les atomes des extrémités et les atomes d'hydrogène du cycle central suit le même ordre énergétique que dans le tableau 19 (-1.05 eV pour la molécule de TIB, -0.81 eV pour la molécule de TBB et -0.33 eV pour la molécule de THB).

La distance entre les atomes des extrémités (I, Br, H) et le substrat varie de 4.9 Å (TIB) à 5.8 Å (THB) en passant par 5.2 Å (TBB). Ce classement est identique à celui des interactions molécules/substrat (-2.88 eV pour la molécule de TIB, -2.66 eV pour la molécule de TBB et -2.31 eV pour la molécule de THB).

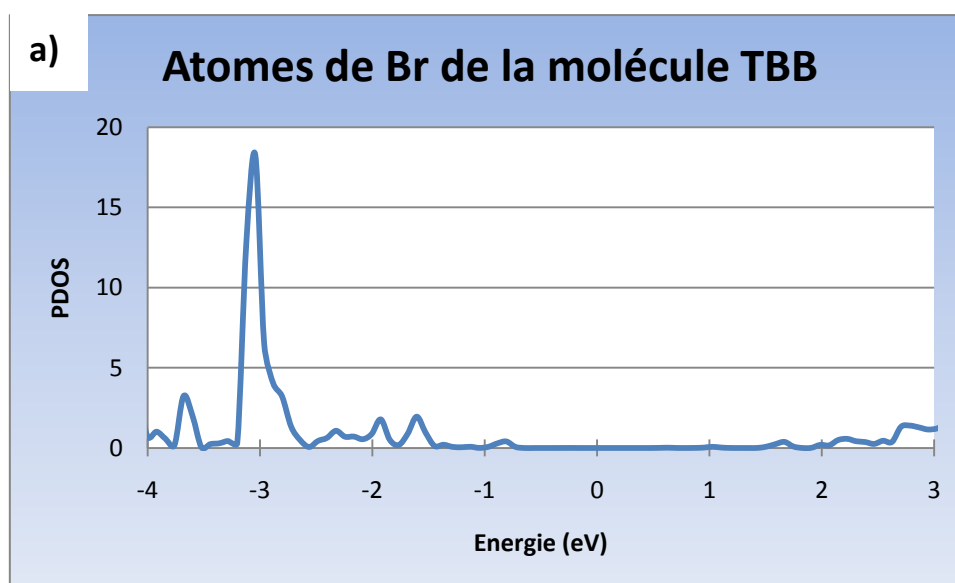
Réseau	TIB/SiB	TBB/SiB	THB/SiB
Energie d'adsorption (eV)	-3.91	-3.44	-2.53
Energie d'interaction molécule-substrat (eV)	-2.88	-2.66	-2.31
Energie d'interaction molécule-molécule (eV)	-1.05	-0.81	-0.33
$d_{\text{par}_{\text{cycle-cycle}}}(\text{\AA})$	5.9	5.9	6.1
$d_{\text{per}_{\text{cycle-cycle}}}(\text{\AA})$	8.3	8.3	8.2
$d_{\text{per}_{\text{X-cycle}}}(\text{\AA})$	4.9	5.2	5.8
$d_{\text{X-C}}(\text{\AA})$	2.10	1.90	1.09

Tableau 19: Etude énergétique et structurale des trois réseaux : tableau récapitulatif, la lettre X correspond à l'atome de brome ou d'iode ou d'hydrogène et $d_{\text{X-C}}$ correspond à la longueur de la liaison X-C

IV. Etude électronique

1. Densités d'état projetées

Nous avons effectué une étude électronique des trois réseaux nanoporeux et en particulier des niveaux d'énergie des atomes d'iode, de brome et d'hydrogène pour identifier les différences entre les trois types d'atomes situés aux extrémités de la molécule. Les atomes de brome (figure 111a) présentent une intensité importante à -3 eV, les atomes d'iodes (figure 111b) sont plutôt situés à -2.5 eV et les atomes d'hydrogène (figure 111c) présentent une faible intensité entre -4 et +3 eV.



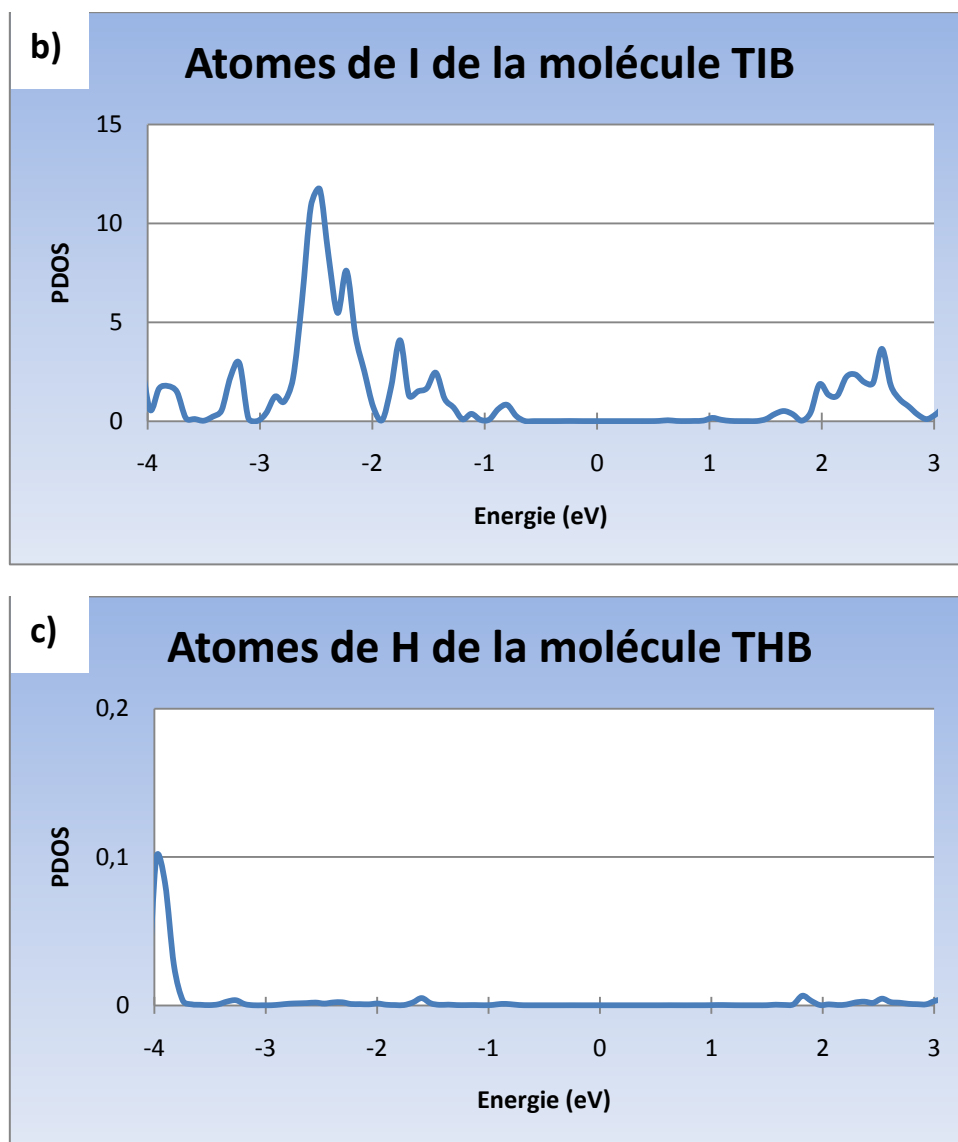


Figure 111: a) Densités d'état projetées des atomes de brome de la molécule TBB ; b) Densités d'état projetées des atomes d'iode de la molécule TIB ; c) Densités d'état projetées des atomes d'hydrogène de la molécule THB

Le pic des atomes d'iode est plus large moins intense que le pic de brome. La différence de la position énergétique des atomes de brome, d'iode et d'hydrogène nous permet de suggérer que l'étude STM devrait faire apparaître des différences des les états pleins à -2 eV pour les atomes d'iode et à -3 eV pour les atomes de brome.

Ainsi, expérimentalement, il serait possible d'obtenir des différences entre les tapis (TIB et TBB) suivant la tension appliquée. Une tension de -2,5 V permettrait par exemple, de se situer sur le pic des atomes d'iode et donc d'observer expérimentalement une tâche aux niveaux de ces atomes. Tandis que pour les atomes de brome à -2,5 V, les intensités des états électroniques sont plus faibles car décalées à -3 V, donc cette tension ne permettrait pas d'avoir de tâches brillantes. Cette étude en tension permettrait de confirmer notre étude théorique.

2. Différence de la densité de charge entre les molécules

Pour évaluer les transferts de charge entre les molécules et le substrat, la différence de densité de charge a été calculée et consiste à réaliser une différence entre le cas du réseau moléculaire sur le substrat Si(111)-B et le réseau moléculaire et le substrat pris indépendamment. Pour évaluer le transfert de charge entre les molécules (sans la présence du substrat), la différence de charge est calculée entre les molécules dans le réseau et les molécules prises séparément.

La couleur bleue correspond à une augmentation de charge et la couleur rouge à une diminution de charge.

Nous avons tout d'abord évalué les interactions molécule-molécule (sans la présence du substrat).

a. Molécule de TBB

Les différences de densité de charge entre les deux molécules sont représentées sur la figure suivante (figure 112). Nous observons une accumulation de charges entre deux molécules où les bromophényles sont parallèles. Nous observons également des modifications de la charge entre les atomes d'hydrogène d'une molécule et l'halogène de l'autre molécule. Du fait de ces transferts de charge, l'interaction molécule-molécule est basée sur des interactions électrostatiques voire dipolaires.

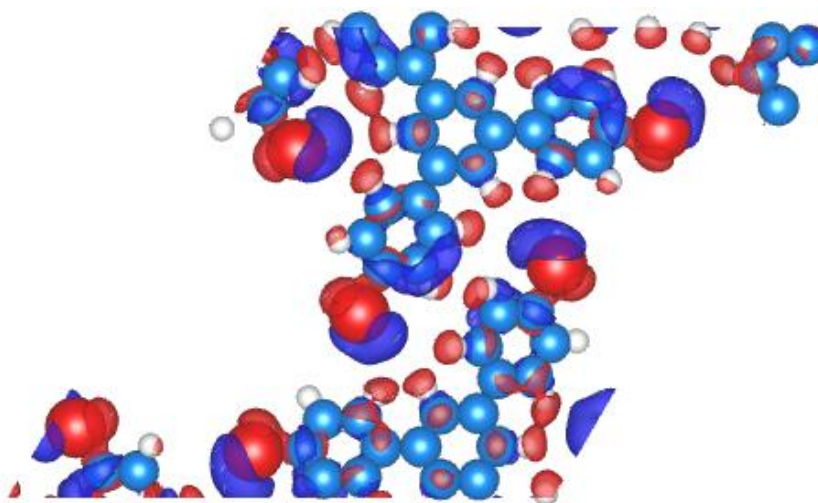


Figure 112: Vue de dessus des résultats de l'étude de la différence de la densité de charge entre les molécules de TBB ($\rho=0,0009 \text{ e-}/\text{\AA}^3$). Les cercles bleus, rouges et blancs représentent les atomes de carbone, de brome et d'hydrogène respectivement

b. Molécule de TIB

Dans le cas du réseau TIB (figure 113), nous retrouvons le même comportement en ce qui concerne les transferts de charge que pour le cas de la molécule de TBB. A savoir : les transferts de charge sur les iodophényles parallèles des deux molécules et sur l'atome d'halogène et les atomes d'hydrogène de l'autre molécule

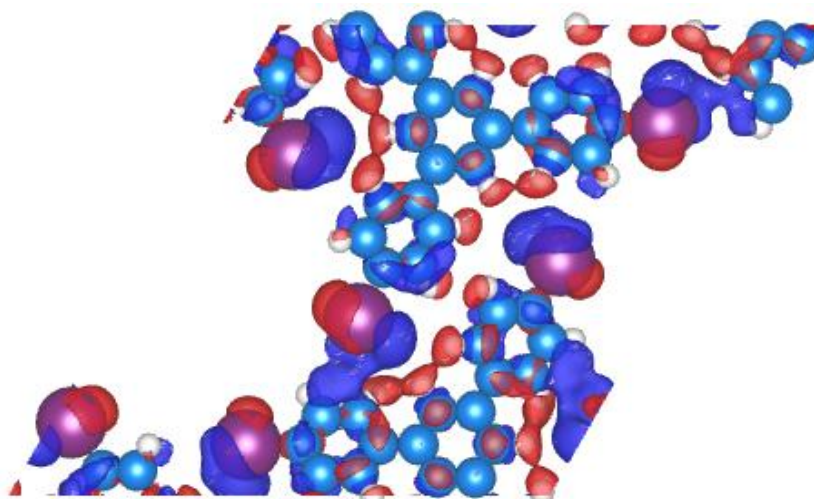


Figure 113 : Vue de dessus des résultats de l'étude de la différence de la densité de charge entre les molécules de TIB ($\rho=0,0009 \text{ e}/\text{\AA}^3$). Les cercles bleus, violets et blancs représentent les atomes de carbone, d'iode et d'hydrogène respectivement

c. Molécule de THB

Dans le cas de la molécule de THB (figure 114), le comportement est différent de celui des deux autres molécules (TBB et TIB). L'interaction est localisée entre les phényles parallèles et nous n'observons aucune différence de densité de charge ni au niveau du cycle central ni au niveau de l'atome d'hydrogène des extrémités.

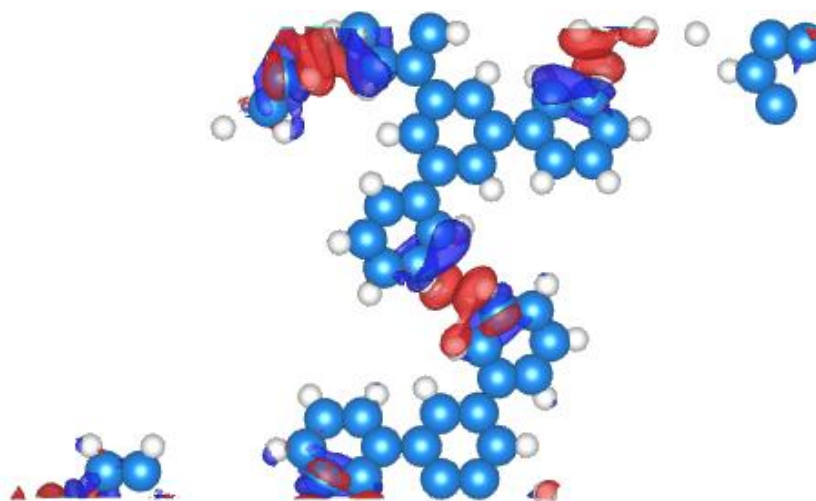


Figure 114: Vue de dessus des résultats de l'étude de la différence de la densité de charge entre les molécules de THB ($\rho=0,00065 \text{ e}/\text{\AA}^3$). Les cercles bleus et blancs représentent les atomes de carbone et d'hydrogène respectivement

d. Conclusion et comparaison

Cette étude a permis de caractériser les interactions mises en jeu entre les molécules de TBB, TIB et THB. Cette interaction est similaire pour les molécules de TBB et TIB. L'interaction est localisée entre les bromophényles parallèles dans le cas de TBB et entre les iodophényles pour la molécule de TIB mais également entre l'halogène d'une molécule et le cycle central de l'autre molécule. Cette dernière interaction est en accord avec l'hypothèse proposée dans l'article (196). Les auteurs émettent l'hypothèse que les interactions entre les molécules de TIB sont caractérisées par des liaisons hydrogène entre les atomes d'iode d'une molécule et les atomes d'hydrogène appartenant au cycle central de la deuxième molécule.

Pour la molécule de THB, le comportement est différent. Une accumulation de charges est observée entre les phényles parallèles et elle n'apparaît pas entre l'hydrogène et le cycle central. Cette différence de comportement pourrait être due à la différence de taille des atomes localisés de la molécule : l'atome d'hydrogène est plus petit que les atomes de brome et d'iode. Ainsi, la distance C-H est plus petite que les distances C-Br et C-I. L'atome d'hydrogène est donc plus éloigné du cycle central que les atomes de brome et d'iode et ne peut pas interagir avec le cycle central de la molécule voisine. Ainsi, les interactions molécule-molécule dans le cas du THB sont limitées aux phényles parallèles. Tandis que pour les molécules de TIB et TBB, en plus des interactions des phényles parallèles, il y a l'interaction de l'halogène avec le cycle central de la molécule. Cette différence d'interaction entre les molécules se répercute également sur les énergies d'interaction molécule-molécule qui sont plus faibles dans le cas de la molécule de THB (-0.33 eV) que pour la molécule de TIB (-1.05 eV) ou la molécule de TBB (-0.81 eV). La variation de l'énergie d'interaction molécule-molécule est très importante de l'ordre de 70 % entre le réseau TIB et THB

3. Différence de la densité de charge entre la molécule et le substrat

Pour le réseau TBB/SiB, nous avons déjà étudié les interactions entre les molécules et le substrat dans le chapitre précédent. Dans la suite, nous avons complété ce travail par le calcul de la différence de la densité de charge permettant de caractériser les interactions entre le substrat de Si(111)-B et les molécules de TIB et entre le substrat de Si(111)-B et les molécules de THB.

a. Réseau TIB/SiB

Dans le cas du réseau TIB/SiB (figure 115), le calcul de la différence de la densité de charge montre que l'interaction entre les molécules de TIB et le substrat de Si(111)-B est localisée entre les iodophényles et les adatoms de silicium. Une molécule de TIB interagit avec les adatoms de silicium situés dans le nanopore. Alors que la deuxième molécule interagit avec les adatoms de silicium situés sous la première molécule. L'interaction du cycle central avec la surface est plus faible puisque aucune différence de densité de charge n'a été observée.

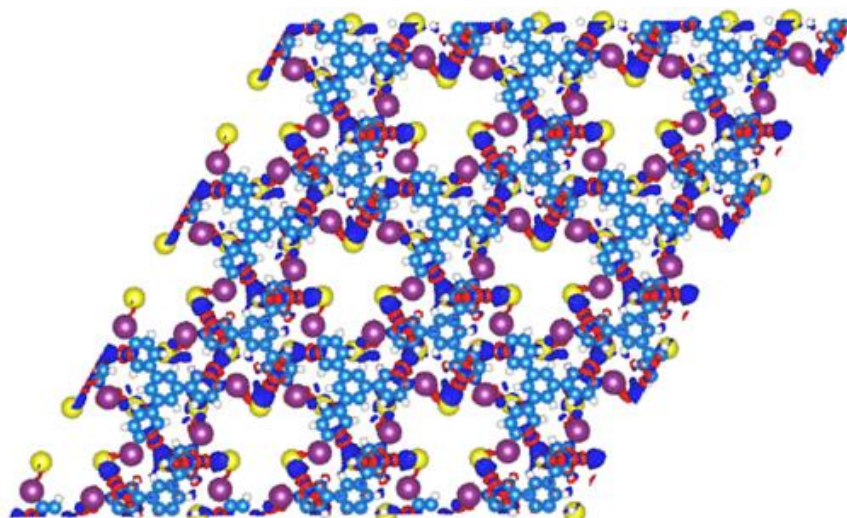


Figure 115: Vue de dessus des résultats de l'étude de la différence de la densité de charge entre les molécules de TIB et le substrat de Si(111)-B ($\rho=0.002 \text{ e}/\text{\AA}^3$). Les cercles jaunes, bleus, rouges, et blancs représentent les adatoms de silicium, les atomes de carbone, d'iode et d'hydrogène respectivement

b. Réseau THB/SiB

Le calcul de la différence de la densité de charge pour le réseau de molécules de THB sur la surface S(111)-B (figure 116) montre que l'interaction est localisée entre les phényles et les adatoms de silicium. L'interaction des deux molécules avec le substrat est similaire : une molécule interagit avec les adatoms de silicium situés dans le nanopore. Cependant, la deuxième molécule interagit avec les adatoms de silicium situés sous la première molécule. Aucune différence de densité de charge n'a été observée sur le cycle central.

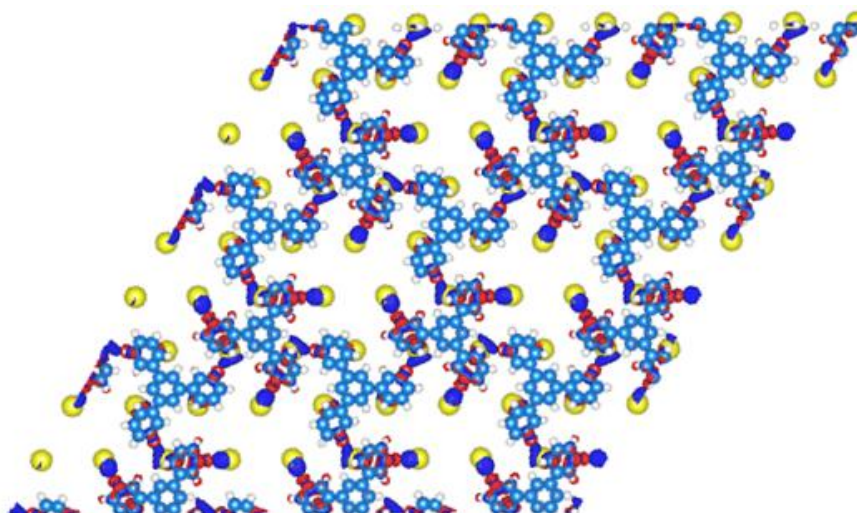


Figure 116: Vue de dessus des résultats de l'étude de la différence de la densité de charge entre les molécules de THB et le substrat de Si(111)-B ($\rho=0.003 \text{ e}/\text{\AA}^3$). Les cercles jaunes, bleus et blancs représentent les adatoms de silicium, les atomes de carbone et d'hydrogène respectivement

c. Conclusion et comparaison

Le calcul de la différence de charge entre les différents réseaux étudiés : TBB/SiB, TIB/SiB et THB/SiB montre une similarité au niveau des interactions molécule-substrat. En effet, dans chaque réseau supramoléculaire, une molécule interagit avec les adatoms de silicium situés dans le nanopore, alors que la deuxième interagit avec les adatoms de silicium situés sous la première molécule. Le cycle central interagit plus faiblement avec la surface dans les trois cas. L'étude énergétique de l'interaction molécules-substrat montre que le comportement des différents réseaux nanoporeux est proche. L'énergie d'interaction molécule-substrat varie de -2,88 eV dans le cas du réseau TIB, -2,66 eV dans le cas du réseau TBB à -2,31 eV pour le réseau THB : la variation est de l'ordre de 20 % entre le tapis TIB et le tapis THB.

V. Conclusion

Nous avons effectué un calcul DFT-D de l'adsorption de trois différentes molécules notées TBB, TIB et THB sur la surface de Si(111)-B. La différence entre ces molécules se situe au niveau des extrémités des phényles qui se terminent, soit par un atome de brome dans le cas de la molécule de TBB, soit par un atome d'iode dans le cas de la molécule de TIB et soit par un atome d'hydrogène dans le cas de la molécule de THB. Dans cette étude nous avons montré :

- **Stabilité** : le calcul des énergies d'adsorption des trois tapis moléculaires montre que le réseau TIB/SiB est le plus stable, devant le réseau TBB/SiB. Le réseau THB/SiB est le moins stable. Le calcul des énergies d'interaction molécule-substrat et molécule-molécule montre que le substrat joue un rôle très important dans la formation des tapis moléculaires. L'électronégativité ne semble pas jouer un rôle dans la stabilité des trois réseaux moléculaires puisque l'ordre d'électronégativité ne suit pas l'ordre de stabilité de ces tapis.
Les longueurs de liaison entre les atomes du carbone et les atomes de brome, d'iode et d'hydrogène jouent un rôle dans la stabilisation des réseaux. En effet, la distance C-H est plus petite que les distances C-I et C-Br, ce qui rend la distance entre l'atome d'hydrogène et le cycle central de la molécule voisine plus importante que celle entre les atomes de brome et d'iode et le cycle central voisin.
- **Densités d'état projetées** : ce calcul nous a permis de localiser énergétiquement les contributions des atomes de brome, iode et hydrogène. La contribution la plus importante des atomes de brome est située à -3 eV, celle des atomes d'iode à -2.5 eV, alors que les atomes d'hydrogène présentent une faible densité. La position énergétique de ces différents atomes peut jouer sur l'intensité des images STM observée pour ces atomes.
- **Interaction molécule-substrat** : le calcul de la différence de la densité de charge pour les trois tapis moléculaires a montré que l'interaction entre la molécule et le substrat est localisée entre les bromophényles (pour la molécule de TBB), les iodophényles (pour la molécule de TIB) ou les phényles (dans le cas de la molécule de THB) et les adatoms de silicium. Ce calcul a également montré que les trois molécules interagissent de la même

manière avec les adatoms : une molécule interagit avec les adatoms situés dans le nanopore alors que la deuxième interagit avec les adatoms situés sous la première molécule. Le cycle central interagit faiblement avec la surface.

- **Interaction molécule-molécule** : le calcul de la différence de la densité de charge nous a permis de caractériser le type d'interaction entre les molécules pour les différents systèmes. Dans le cas des tapis TBB, TIB et THB, nous observons le même comportement : l'interaction est localisée entre les bromophényles (ou les iodophényles ou les phényles) parallèles. Une interaction entre les atomes d'halogène et le cycle central de la molécule voisine a également été mise en évidence renforçant l'interaction molécule-molécule dans le cas des halogènes. Cette interaction n'est pas visible dans le cas de la molécule de THB. Ces différents comportements permettent d'expliquer les énergies d'interaction calculées qui sont plus stables pour les halogènes que pour l'hydrogène.

Ce résultat permet non seulement de confirmer l'interprétation proposée dans l'article (196), voire une interaction de type aryle-halogène---H, mais également de quantifier énergétiquement et de déterminer les localisations des interactions entre les molécules dans les tapis organisés.

Chapitre 8

Recroissance du C60 sur le tapis nanoporeux de TBB/SiB

Sommaire

I.	Introduction.....	168
II.	Etude de l'adsorption de la molécule de C60 sur surfaces métalliques	168
III.	Etude expérimentale de l'adsorption de la molécule de C60 sur les surfaces de Si(111)-B et de TBB/SiB.....	171
1.	C60/SiB	171
2.	C60/TBB/SiB	171
IV.	Simulations numériques.....	172
1.	Etude théorique de C60 sur la surface de Si(111)-B.....	172
2.	Etude de l'adsorption du C60/TBB/Si(111)-B.....	174
3.	Etude du nanopore.....	175
a.	Cas sans relaxation	176
b.	Relaxation du meilleur modèle	178
c.	Etude de la relaxation en fonction de la distance : effet du tapis et du substrat	179
V.	Conclusion	181

I. Introduction

La molécule de fullerène C60 a fait l'objet de plusieurs études depuis sa découverte en 1985⁽¹⁹⁷⁾. Il s'agit d'une molécule constituée de 60 sommets et 32 faces dont 12 pentagones et 20 hexagones. Du fait de ses propriétés électroniques⁽¹⁹⁸⁾ et structurales⁽¹⁹⁹⁾, les molécules de C60 ont été largement étudiées sur différents substrats métalliques : sur l'argent^(200; 201), sur l'or^(202; 203), sur l'aluminium^(204; 205) mais également sur des substrats semiconducteurs⁽²⁰⁶⁾ : comme le silicium^(207; 208; 18), le germanium⁽²⁰⁹⁾, l'arséniure de gallium⁽²¹⁰⁾, le carbure de silicium⁽²¹¹⁾. En plus, ces molécules de fullerène peuvent s'adsorber sur ces surfaces en formant des réseaux ordonnés^(212; 213; 214). Ces structures moléculaires ont été observées et étudiées par des techniques expérimentales telles que le microscope à effet tunnel (STM)^(200; 212; 213).

II. Etude de l'adsorption de la molécule de C60 sur surfaces métalliques

Un exemple de l'adsorption de la molécule de C60 sur une surface métallique est proposé par Franke et al⁽²¹⁵⁾. Ils ont étudié la co-adsorption du C60 et de la molécule de 1,3,5,7-tétraphényléadamantane notée TPA sur la surface d'or Au(111) via une pointe STM et des mesures STS à 4,8 K ont été effectuées. Cette étude a montré que la molécule de C60 se positionne entre trois molécules de TPA (figure 117). Les petites protrusions observées sur les images STM correspondent à la TPA alors que celle avec une triple symétrie est attribuée aux molécules de C60. Ces dernières sont toujours orientées avec un axe C3 perpendiculaire à la surface. La co-déposition des molécules de TPA et du C60 sur la surface de Au(111) aboutit à la formation d'un assemblage moléculaire stabilisé par des interactions électrostatiques entre les atomes d'hydrogène de la TPA et les états π de la molécule de fullerène.

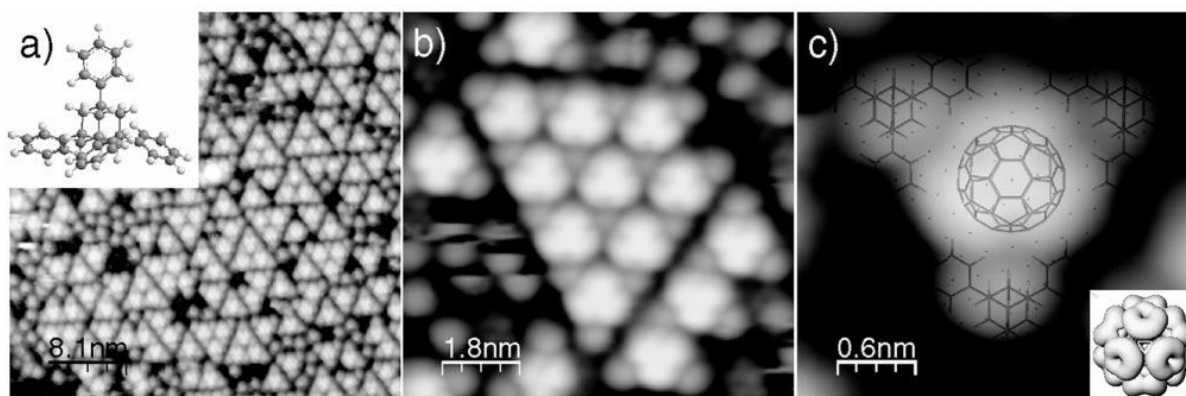


Figure 117: a) Image STM à grand échelle de l'adsorption de la molécule de TPA et du C60 sur la surface d'Au(111) ($I=25$ pA, $V_s=600$ mV), le modèle atomique de la TPA est inséré en haut à gauche; b) Auto-assemblage du TPA/C60 ; c) zoom sur l'image STM obtenue en b) ($I=25$ pA, $V_s=870$ mV), d'après l'article de Franck et al (215)

Cette étude a montré que le dépôt des molécules de TPA réduisait l'interaction entre les molécules de C60 et le substrat d'or Au(111), et stabilisait la molécule de C60 dans les nanopores via des interactions électrostatiques. Le dépôt des molécules sur la surface d'or a permis de contrôler les interactions molécule-surface, ce qui permettrait, d'après les auteurs, de créer des nanostructures ayant des propriétés électroniques à l'échelle moléculaire.

Un autre exemple d'adsorption de C60 sur une surface métallique a été proposé par Xiao et al ⁽²¹³⁾. Ils ont étudié la formation d'un réseau de C60/corannulène par le dépôt du C60 sur un réseau de corannulène noté COR sur une surface de cuivre Cu(110) (figure 118a). En fonction de la température et à l'aide de la pointe du STM, il est possible de modifier les positions verticale et latérale de la molécule de C60 par rapport à la molécule de corannulène. A basse température (à 100K), l'interaction entre le C60 et la couche de COR est très faible et la distance C60-COR est importante. Dans ce cas, les interactions latérales entre les molécules de C60 stabilisent la formation du réseau de C60 sur la surface de COR (figure 118b). Après un recuit à la température ambiante, les molécules de C60 se rapprochent des couches COR situées juste en dessous en formant des liaisons plus fortes (figure 118c). Dans ce cas, les molécules de C60 s'éloignent les unes par rapport aux autres et interagissent moins. Ce système C60/COR est un exemple d'un passage d'un état faiblement lié à un état fortement lié activé par la chaleur. Les calculs, à l'aide du programme DFT-GAMES-US, ont montré que cette bistabilité correspond à un équilibre entre des interactions homo et hétéro moléculaires (figures 118b et 118c).

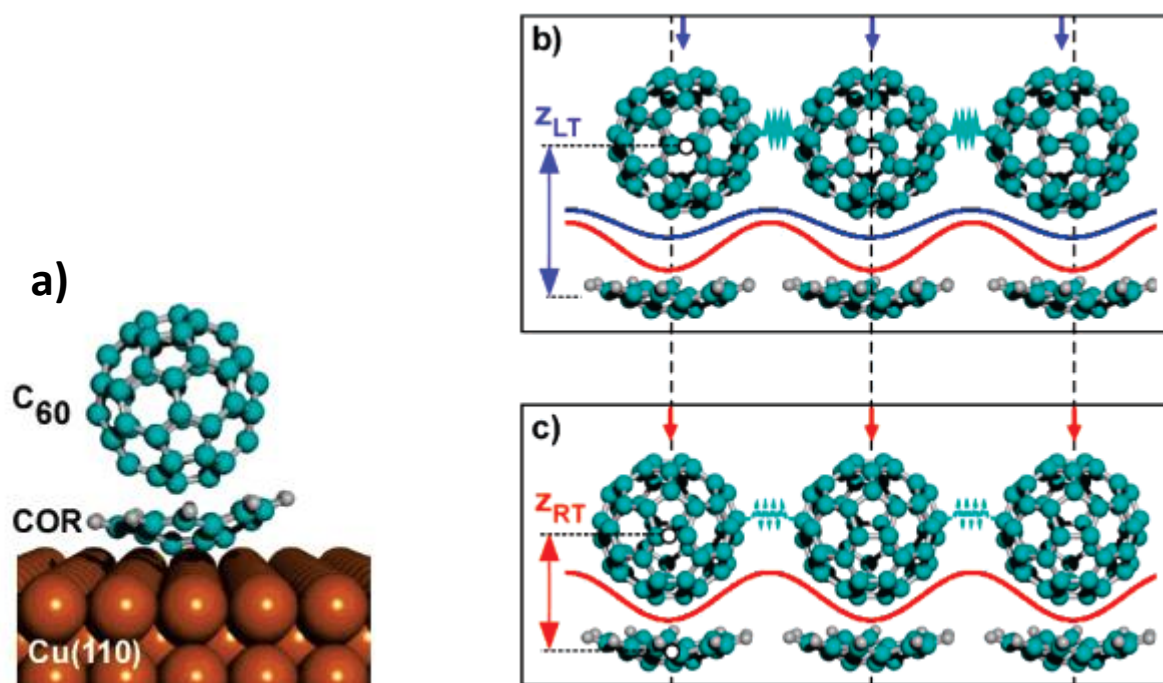


Figure 118: a) Présentation schématique d'un complexe COR- C60 sur une surface de cuivre Cu(110) ; b) et c) Adsorption des molécules de C60 sur les couches du COR à basse et à haute température, d'après l'article de Xiao et al (213)

Stepanow et al ⁽²⁰⁾ ont étudié à l'aide d'une pointe STM la recroissance du C60 sur un réseau nanoporeux formé par des molécules de 1, 4- acide benzoïque carboxylique (ou acide téréphtalique) noté TPA (figure 119a) déposées sur une surface de cuivre Cu(100). Ces molécules peuvent former un complexe suite à une co-adsorption avec des atomes de fer. Le réseau obtenu est un réseau 2D nanoporeux stabilisé par des liaisons hydrogènes entre les phényles adjacents et entre les molécules et les atomes de fer. Trois types de pores ont été observés et ils sont notés A, B et C sur les figures 119b et 119 c.

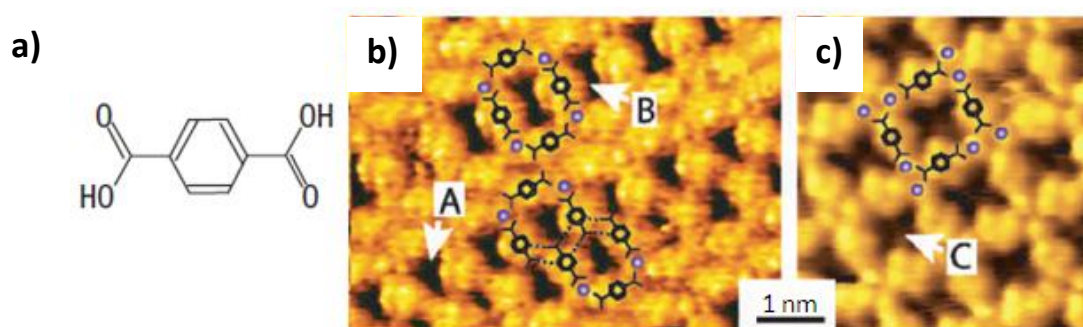


Figure 119: a) Structure atomique de la molécule de 1, 4- acide benzoïque carboxylique notée TPA ; b, c) Images STM de la co-adsorption de molécule de TPA et d'atomes de Fe (cercles bleus) sur la surface de Cu(100) (A, B et C sont relatifs aux trois types de nanopores obtenus) d'après l'article de Stepenow et al (20)

A partir de ce réseau TPA formé, des molécules de fullerène (C60) ont été redéposées dans les trois types de nanopore (A, B et C). À partir de l'observation morphologique des nanopores et de leur taille, il est apparu que les nanopores de type A n'ont pas une taille « compatible » avec l'adsorption du C60. Au contraire, les nanopores de types B et C possèdent une taille « compatible » pour l'adsorption du C60 tout en permettant aux molécules de C60 d'interagir avec la surface de Cu(001) (figure 120a). Ce réseau est apparu stable jusqu'à 370 K, au-delà de cette température, les molécules de C60 se désorbent du réseau Fe-TPA sur Cu(111). Des clusters de C60 ont été observés sur les bords de la surface de cuivre (figure 120b). D'après les auteurs, ces clusters sont stabilisés par des interactions latérales intermoléculaires entre les molécules de fullerène.

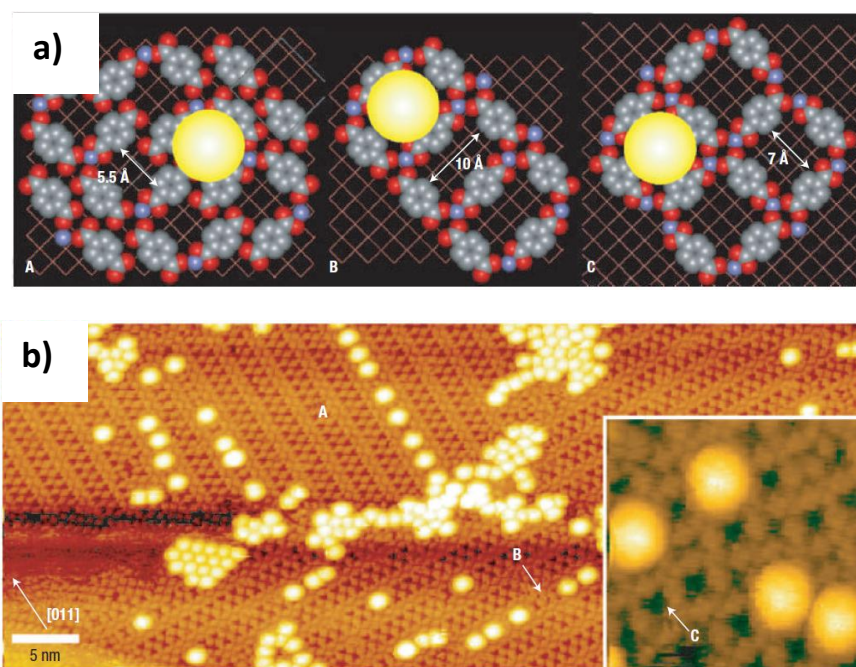


Figure 120: a) Vue de dessus de différents modèles de l'adsorption de C60 sur le réseau Fe-TPA sur Cu(100) présentant les différents type de cavités ; b) Image STM de la recroissance de molécules de C60 sur le réseau Fe-TPA sur Cu(100) d'après la référence (20)

C'est dans ce contexte que nous allons présenter les résultats d'une étude de la recroissance du C60 sur un réseau supramoléculaire nanoporeux obtenu suite à l'adsorption des molécules de TBB sur la surface de Si(111)-B.

III. Etude expérimentale de l'adsorption de la molécule de C60 sur les surfaces de Si(111)-B et de TBB/SiB

1. C60/SiB

Dans le cas de l'adsorption de la molécule de C60, l'interaction entre le substrat et la molécule de C60 varie selon la surface. Elle est faible pour la surface de GaAs et plus forte pour la surface de silicium du fait de la présence de liaisons pendantes actives. L'augmentation du nombre de liaisons pendantes réduit, en effet, la mobilité des molécules de C60 sur la surface. Ainsi, la croissance d'un réseau de grande taille de molécules de fullerène sur une surface de silicium est délicate voir impossible.

Sur la surface de Si(111)-B, on trouve très peu d'étude, à ce jour, dédiée à l'adsorption de la molécule de fullerène sur cette surface. Nous pouvons noter l'article de Stimpel ⁽⁸⁴⁾ qui propose une étude STM du dépôt de C60 sur la surface de Si(111)-B. Le dépôt de cette même molécule sur la surface de Si(111) 7x7 se caractérise par une forte interaction entre la surface et les molécules de C60 et donc les molécules ne diffusent pas sur la surface. Cependant, lors de la formation d'une deuxième couche de C60, une auto-organisation de ces molécules a été observée. Ceci a été possible car la première couche a passivé les liaisons pendantes réactives de la surface Si(111) 7x7 mais cette organisation est limitée en taille dû au stress induit dans la première couche.

Pour contourner cet inconvénient majeur, la stratégie retenue a consisté à doper la surface de silicium par des atomes de bore afin de réduire le nombre de liaisons pendantes actives et de favoriser ainsi la croissance des molécules de C60 sur ce type de surface. Grâce au dopage de la surface de silicium Si(111) par des atomes de bore en position S_5 , c'est-à-dire au dessous des adatoms, la réactivité de la surface a diminué. La mobilité des atomes de C60 a augmenté, ce qui leur a permis de diffuser sur la surface. Les molécules de C60 se mettent préférentiellement, d'après l'observation STM, sur les défauts et sur les bords de marche. Le dépôt du C60 sur la surface de silicium dopée bore mène à la formation de deux différents réseaux dont l'un est tourné de $+30^\circ$ par rapport à l'autre ⁽⁸⁴⁾.

2. C60/TBB/SiB

Dans cette partie, nous nous intéressons plus particulièrement à l'étude de l'adsorption du C60 sur le tapis moléculaire nanoporeux formé par les molécules de TBB déposées sur la surface de Si(111)-B. En effet, le diamètre du C60 (0,8 nm) est inférieur à la dimension des nanopores (1,1 nm) mesurée sur le réseau de TBB. Expérimentalement ⁽¹⁹²⁾, pour les molécules de C60 déposées à 110 K, l'adsorption de ces dernières s'est effectuée préférentiellement dans les nanopores du réseau moléculaire. Les auteurs ont montré qu'en augmentant le taux de recouvrement de C60, un réseau hexagonal pratiquement compact (figure 121) d'une périodicité de $3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3}$ est obtenu, commensurable avec la surface de SiB. Le diamètre apparent d'une molécule de C60 observée en

surface à l'aide du STM est de l'ordre de 2 nm. Cette valeur est en accord avec le diamètre de Van der Waals du C60 mesuré sur un autre système (C60/corannulène)⁽²¹³⁾.

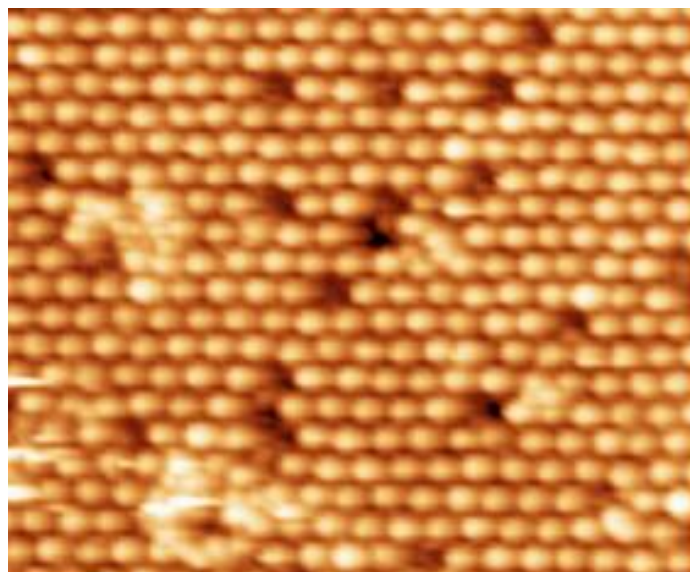


Figure 121: Image STM de C60 sur le réseau du TBB déposées sur la surface Si(111)-B, 45x49 nm², Vs=2.5 V, I=0.006 nA, d'après l'article de Baris et al (192)

IV. Simulations numériques

L'étude expérimentale du dépôt de molécules de C60 sur le réseau du TBB sur Si(111)-B conduit à la formation d'un réseau hexagonal commensurable avec la surface et présentant une stabilité à température ambiante. Dans le but de confirmer ces résultats, des calculs DFT ont été effectués et présentés dans la référence (192) mais sans tenir compte des forces de Van der Waals. Dans cette partie, nous allons présenter les résultats des calculs DFT en utilisant le code VASP et en tenant compte des forces dispersives de Van der Waals. Tout d'abord, nous présenterons l'étude de l'adsorption de la molécule de C60 sur la surface de Si(111)-B pour déterminer sa stabilité. Ensuite, l'étude de l'adsorption de la molécule de C60 sur le réseau nanoporeux de TBB sur Si(111)-B.

1. Etude théorique de C60 sur la surface de Si(111)-B

Dans un premier temps, nous avons étudié l'adsorption d'une molécule unique de C60 sur une surface sans défaut de Si(111)-B mais également en présence d'un défaut de bore. Nous avons étudié différents sites d'adsorption: au dessus d'un adatome de silicium (position top), entre deux adatomes de silicium (position bridge) et entre trois adatomes de silicium (position hollow). Le tableau suivant présente les résultats obtenus suite à cette étude : nous présentons une vue de côté, une vue de dessus pour les trois cas étudiés en l'absence d'un défaut de bore dans le tableau 20.

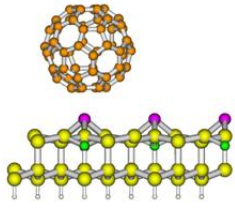
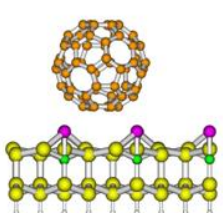
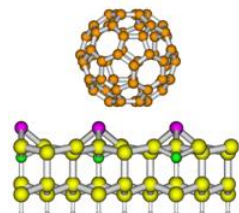
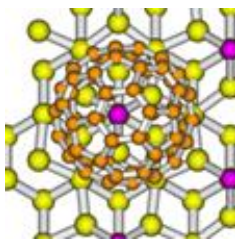
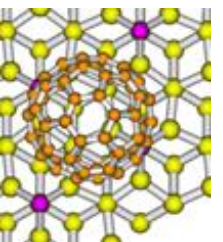
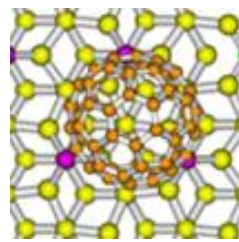
Sans défaut	Position top	Position bridge	Position hollow
Vue de coté			
Vue de dessus			
Energie d'adsorption (eV)	-0,24	-0,46	-0,66
Distance Si-C (Å)	2.93	2.98	3.01

Tableau 20: Etude énergétique de la molécule de C60 adsorbées sur Si(111)-B en l'absence d'un défaut de bore suivant trois sites d'adsorption. Les cercles roses, marrons, jaunes, verts et blancs représentent les adatoms de silicium, les atomes de carbone, silicium, bore et hydrogène respectivement

En absence de défaut de bore, la position la plus stable du C60 sur la surface de Si(111)-B est la position "hollow" c'est-à-dire lorsque la molécule de C60 est placée entre trois adatoms avec une énergie d'adsorption de -0,66 eV. Au contraire, la position top est la moins stable avec une énergie d'adsorption de -0,24 eV. Les faibles énergies d'adsorption obtenues dans nos simulations peuvent s'expliquer par le fait que le C60 est relativement éloigné de la surface. Dans de telle condition, le C60 interagit faiblement avec la surface. Des résultats similaires ont été obtenu lors d'une étude réalisée sur la surface de Si(0001)3x3-C⁽²¹⁶⁾.

Ensuite, je vais présenter les résultats obtenus dans le cas de l'adsorption du C60 sur la surface de Si(111)-B en présence d'un défaut de bore. Les vus de dessus étant les mêmes que dans le tableau 20 ne sont pas présentées dans le tableau 21.

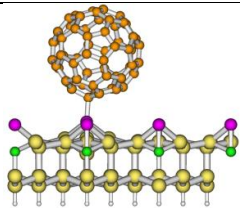
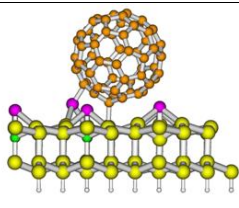
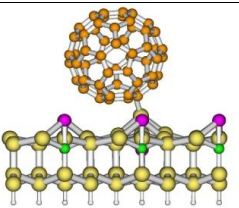
En présence d'un défaut	Position top	Position bridge	Position hollow
Vue de coté			
Energie d'adsorption (eV)	-1,07	-0,92	-1.09
Distance Si-C (Å)	1.98	2.16	2.18

Tableau 21: Etude énergétique de la molécule de C60 suivant différents sites d'adsorption en présence d'un défaut de bore. Les cercles roses, marrons, jaunes, verts et blancs présentent les adatomes de silicium, les atomes de carbone, silicium, bore et hydrogène respectivement

En présence d'un défaut de bore, les positions les plus stables sont les positions 'top' (le C60 est situé au dessus d'un adatome en formant une liaison avec ce dernier) et 'hollow' (le C60 se situe entre trois adatomes et pourrait former une liaison avec l'un d'entre eux). Au niveau des distances, le C60 s'est rapproché de la surface. En présence d'un défaut de bore, l'ordre de stabilité énergétique a changé par rapport au cas précédent : la position 'hollow' reste la plus stable mais la position 'top' devient plus stable que 'bridge'.

L'étude montre que le site d'adsorption le plus favorable dépend de la présence ou non d'un défaut de bore dans le substrat :

- En absence d'un défaut : la molécule de C60 est en interaction faible sans formation de liaison covalente et le site le plus stable est la position hollow.
- En présence d'un défaut : la molécule est en plus forte interaction avec le substrat et les sites d'adsorptions les plus stables sont la position hollow et top.

2. Etude de l'adsorption du C60/TBB/Si(111)-B

Dans le but de déterminer la position la plus stable du C60 sur le réseau formé par l'adsorption de molécules de TBB sur la surface de Si(111)-B, nous avons étudié différentes positions possibles : dans le nanopore hexagonal et entre trois adatomes (position 1), entre les deux molécules et trois adatomes (position 2) et au dessus du cycle central d'une molécule de TBB (position 3). Dans les trois cas, la distance Δz est calculée entre les atomes de carbone les plus bas du C60 et les adatomes de silicium. Les résultats sont présentés sur le tableau 22.

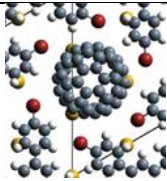
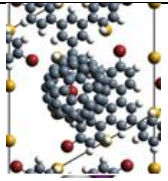
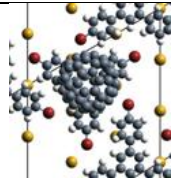
Position du C60	Position 1	Position 2	Position 3
Vue de dessus			
Energie d'adsorption (eV)	-0.38	-0,46	-0,57
Δz (Å)	4.96	5.16	5.57

Tableau 22: Etude énergétique de l'adsorption du C60/TBB/SiB suivant différentes positions du C60. Les cercles jaunes, rouges, gris et blancs présentent les adatoms de silicium, les atomes de brome, carbone et hydrogène respectivement

D'après cette étude, la position plus stable correspond au cas où le C60 est placé au dessus du cycle central d'une molécule de TBB. Toutefois, cette première étude ne nous a pas permis d'explorer toutes les conformations possibles. En particulier, dans le nanopore une étude en fonction de la distance entre les atomes les plus bas de la molécule de C60 et les adatoms de silicium devrait permettre de compléter ce travail exploratoire.

De plus, expérimentalement, le C60 s'adsorbe préférentiellement dans les nanopores. Ceci n'est pas en accord avec notre étude préliminaire. Nous pouvons émettre l'hypothèse qu'expérimentalement la molécule de C60 a suffisamment d'énergie cinétique pour explorer les différents sites d'adsorption et plus particulièrement le nanopore.

Nous avons donc poursuivi les calculs en étudiant plus particulièrement l'adsorption de la molécule de C60 dans le nanopore en fonction de la distance qui sépare les adatoms de silicium et les atomes du C60 les plus proche de la surface notée Δz .

3. Etude du nanopore

Nous avons effectué une étude du C60 placé dans le nanopore du tapis moléculaire TBB/SiB. Le C60 est situé entre trois adatoms. Le réseau obtenu est présenté sur la figure 122:

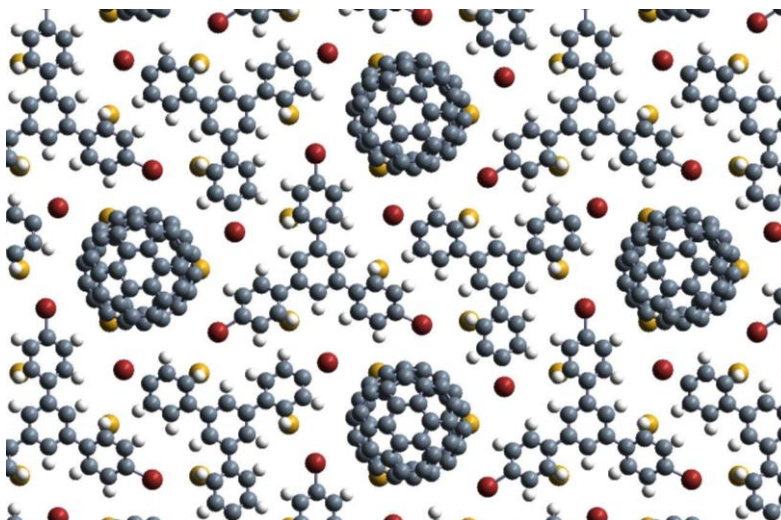


Figure 122: Vue de dessus de la structure atomique du réseau C60/TBB/SiB. Les cercles jaunes, rouges, gris et blancs représentent les adatoms de silicium, les atomes de brome, carbone et hydrogène respectivement

Afin de comprendre le comportement du C60 dans le nanopore, nous avons réalisé une étude en fonction de la distance séparant le C60 et les adatoms de silicium.

a. Cas sans relaxation

Pour mieux comprendre le comportement du C60 dans le nanopore, nous avons, tout d'abord, effectué une série de calculs en faisant varier la hauteur vertical z du C60. Dans le but de minimiser le temps de calcul, nous avons choisi de ne pas relaxer les atomes de système. Nous avons ainsi déterminé l'énergie totale du système en fonction de la distance Δz suivant des pas de 0,5 Å pour trois systèmes différents : C60/ TBB/SiB, C60/SiB et C60/TBB où $\Delta(z)$ est la distance qui sépare les atomes de C60 les plus proches de la surface et les adatoms de silicium. On peut remarquer que pour le réseau C60/TBB, la distance Δz n'est pas accessible du fait de l'absence des adatoms de silicium. C'est pour cela que nous avons défini une nouvelle distance, $\Delta z'$, qui correspond à la distance entre les atomes du C60 et les atomes appartenant aux cycles centraux des molécules de TBB.

A partir de cette étude énergétique préliminaire, l'énergie du système C60/TBB/SiB décroît jusqu'à atteindre une valeur minimale de $E = -1820,70$ eV correspondant à une distance Δz de 1,99 Å. A partir de cette valeur, l'énergie du système croît de nouveau.

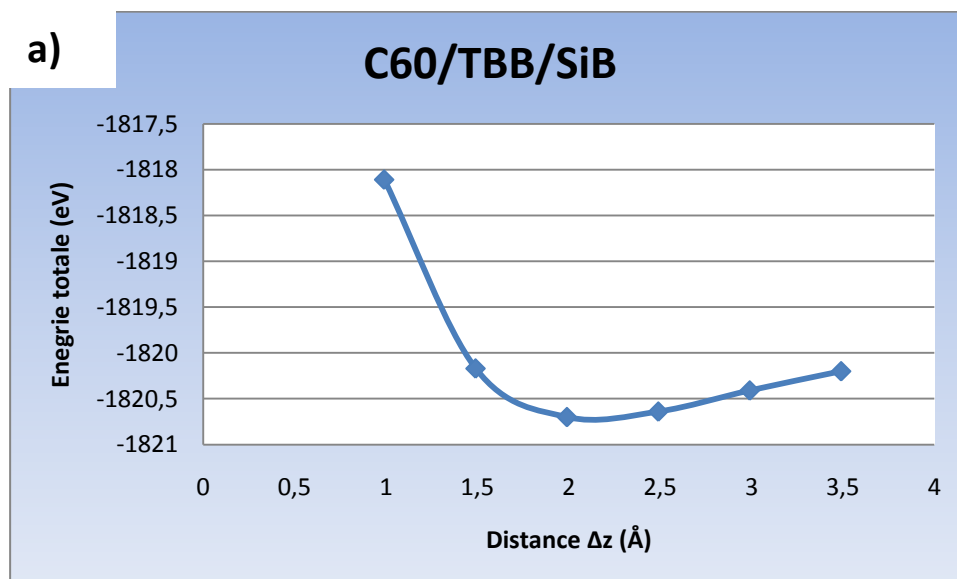
L'analyse des résultats dans le cas du système C60/SiB donne une distance optimale similaire ($\Delta z = 1,99$ Å). Les deux systèmes ont un comportement quasi identique.

Dans le cas du système C60/TBB, la distance d'équilibre Δz donnant l'énergie totale la plus faible est comprise entre 1,49 Å et 1,99 Å. La distance de 1,49 Å correspondant à un site plus enfoncé dans le nanopore. Lorsque le C60 est trop proche de la surface, l'interaction C60-substrat devient répulsive. Ce qui n'est pas le cas en l'absence du SiB expliquant la stabilité à une distance de 1,49 Å.

Distance / Réseau		C60/TBB/SiB	C60/SiB	C60/TBB
$\Delta z=0,99 \text{ \AA}$	$\Delta z'=-1.76 \text{ \AA}$	-1818,11 eV	-1259,66 eV	-1089,78 eV
$\Delta z=1,49 \text{ \AA}$	$\Delta z'=-1.26 \text{ \AA}$	-1820,17 eV	-1261,60 eV	-1089,90 eV
$\Delta z=1,99 \text{ \AA}$	$\Delta z'=-0.76 \text{ \AA}$	-1820,70 eV	-1262,12 eV	-1089,90 eV
$\Delta z=2,49 \text{ \AA}$	$\Delta z'=-0.26 \text{ \AA}$	-1820,64 eV	-1262,11 eV	-1089,85 eV
$\Delta z=2,99 \text{ \AA}$	$\Delta z'=0.24 \text{ \AA}$	-1820,41 eV	-1261,96 eV	-1089,76 eV
$\Delta z=3,49 \text{ \AA}$	$\Delta z'=0.74 \text{ \AA}$	-1820,20 eV	-1261,83 eV	-1089,66 eV

Tableau 23: Etude énergétique des différents réseaux C60/TBB/SiB, C60/SiB et C60/TBB en fonction de la distance Δz et $\Delta z'$ en fixant la position des atomes

Ensuite, nous avons tracé la variation de l'énergie totale en fonction de la distance Δz pour chaque type de réseau. Ces différentes courbes montrent l'existence d'un puits dont le minimum d'énergie est centré autour d'une distance $\Delta z=1,99 \text{ \AA}$ (figure 123). Cette hauteur représente la hauteur optimale du C60 dans le nanopore par rapport à la surface en présence ou en l'absence du tapis moléculaire.



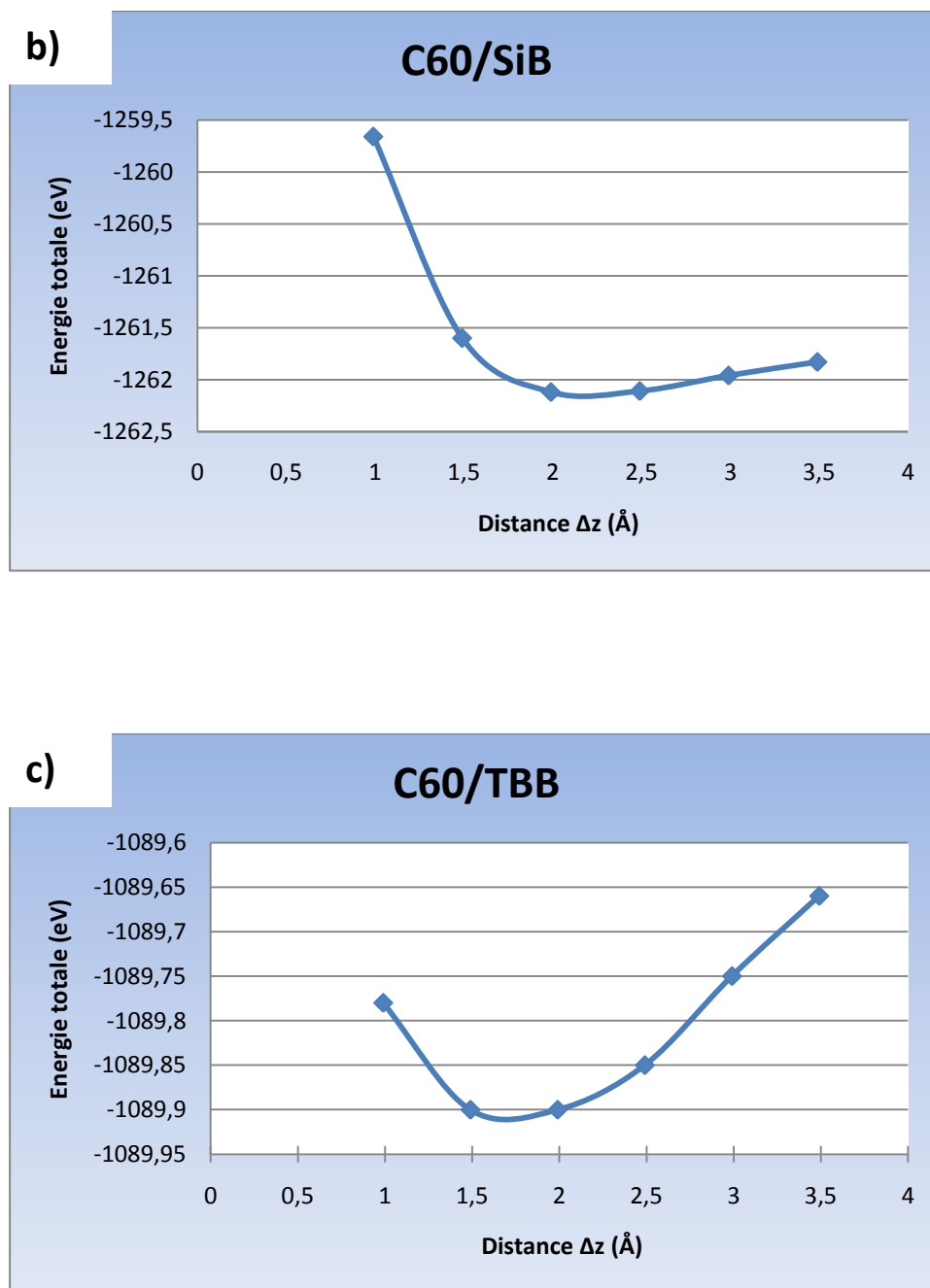


Figure 123: Energie totale en fonction de la distance Δz dans les cas: a) C60/TBB/SiB ; b) C60/SiB et c) C60/TBB

b. Relaxation du meilleur modèle

D'après l'étude préliminaire précédente (sans relaxation), la distance optimale du C60 par rapport à la surface correspond à $\Delta z = 1,99$ Å. Alors nous avons, dans un deuxième temps, relaxé ces trois systèmes à partir de cette valeur. Nous avons obtenu les résultats suivants présentés dans les tableaux 24 et 25. Le tableau 24 montre que la distance Δz a été peu modifiée en l'absence du tapis moléculaire. D'autre part, le tableau 25 montre qu'en l'absence du substrat, le C60 descend par rapport au tapis (-0,86 Å contre -0,78 Å en présence du substrat de Si(111)-B).

Réseau	C60/TBB/SiB	C60/SiB
Distance Δz (Å) après relaxation	2	1.98
Energie avant relaxation (eV)	-1820.70	-1262.12
Energie après relaxation (eV)	-1821.27	-1262.71

Tableau 24: Etude énergétique des systèmes C60/TBB/SiB et C60/SiB en fonction de la distance Δz

Réseau	C60/TBB/SiB	C60/TBB
Distance $\Delta z'$ (Å) après relaxation	-0.78	-0.86
Energie avant relaxation (eV)	-1820.70	-1089.90
Energie après relaxation (eV)	-1821.27	-1090.54

Tableau 25: Etude énergétique des systèmes C60/TBB/SiB et C60/TBB en fonction de la distance $\Delta z'$

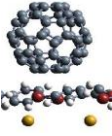
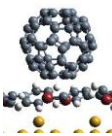
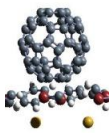
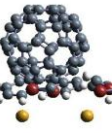
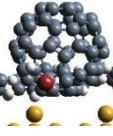
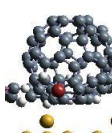
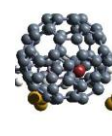
D'après les tableaux précédents 24 et 25, nous remarquons que la relaxation permet un gain énergétique de l'ordre de 0,57 eV à 0,64 eV.






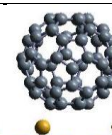
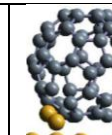
Nous pouvons faire l'hypothèse que lorsque la molécule de C60 est éloignée, l'effet du réseau moléculaire est prépondérant. Tandis que lorsque la molécule de C60 se rapproche, l'effet du substrat de Si(111)-B devient plus important.

c. Etude de la relaxation en fonction de la distance : effet du tapis et du substrat

Ces deux premières études ont permis d'obtenir les premières tendances. Celles-ci ont été complétées par une étude énergétique associée à une relaxation du système afin d'évaluer l'influence du substrat sur l'adsorption du C60 en présence du tapis. Trois cas ont été considérés :

- C60/TBB/SiB : Tout d'abord, nous avons relaxé le système contenant le C60 localisé dans les nanopores du réseau TBB/SiB. dans ce cas, nous considérons la distance Δz entre les atomes du C60 et les adatoms de silicium.
 - C60/SiB : Nous avons supprimé le tapis moléculaire et nous n'avons gardé que le C60 situé directement sur la surface de SiB.
 - C60/TBB : Enfin, nous avons effectué un calcul d'adsorption du C60 sur le réseau moléculaire de TBB sans tenir compte de la présence du substrat de Si(111)-B. Pour ce dernier cas, Nous avons considéré la distance $\Delta z'$ entre les atomes du C60 et les atomes des cycles centraux des molécules de TBB.
- Nous avons également calculé les énergies d'adsorption.

C60/TBB/SiB							
Distance Δz (Å)	5,46	4,96	4,46	3,46	2	1,87	-0,05
Distance $\Delta z'$ (Å)	2.7	2.21	1.71	0.71	-0.78	-0.91	-2.31
Energie (eV)	-0,29	-0,38	-0,49	-0,82	-1.33	-1,34	-0,27

C60/SiB							
Distance Δz (Å)	5,46	4,96	4,46	3,45	1.98	1,84	0,02
Energie d'adsorption (eV)	-0,13	-0,16	-0,21	-0,38	-0.69	-0,64	+0,24


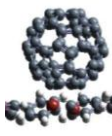

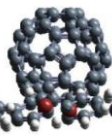
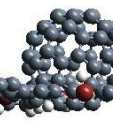
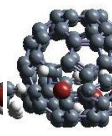
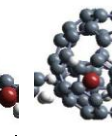
C60/TBB							
Distance $\Delta z'$ (Å)	2.74	2.23	1.75	0.74	- 0.86	- 1.70	- 2.20
Energie d'adsorption (eV)	-1,09	-1,14	-1,24	-1,41	-1.61	-1,73	-1,75

Tableau 26: Etude énergétique des différents réseaux C60/TBB/SiB, C60/SiB et C60/TBB en fonction de la distance Δz et $\Delta z'$. Les cercles jaunes, rouges, gris et blancs présentent les adatoms de silicium, les atomes de brome, carbone et hydrogène respectivement

Dans le cas du C60/TBB/SiB, en s'approchant de la surface, l'énergie d'adsorption est de plus en plus stable puis à une certaine distance qui correspond à $\Delta z = -0,05$ Å, l'énergie devient moins bonne. Dans ce cas, le C60 est très proche de la surface et il est très enfoncé dans le nanopore.

En absence du tapis moléculaire, c'est-à-dire dans le cas du C60/SiB, la distance Δz présente des valeurs très proche de celles obtenues dans le cas le plus favorable du C60/TBB/SiB.

Dans le cas du C60/TBB, les énergies d'adsorption sont plus basses et le système est plus stable par rapport aux cas C60/SiB et C60/TBB/SiB. Nous notons que la distance $\Delta z'$ est positive lorsque le C60 se trouve au dessus du tapis et devient négative lorsque le C60 traverse le tapis. Nous remarquons que la relaxation modifie le comportement énergétique du système C60/TBB et permet un gain énergétique lorsque les distances $\Delta z'$ sont entre -1.70 et -2.20 Å contrairement au cas non relaxé. La stabilisation du C60 en traversant le tapis peut s'expliquer par le rôle des bromophényles des molécules de TBB qui renforcent les interactions avec le C60. En effet, la distance TBB-C60 diminue quand le C60 pénètre dans le nanopore.

Finalement, dans le cadre des calculs DFT-D menés sur ce système, différentes positions d'équilibre ont été testées. Le C60 est préférentiellement adsorbé sur le cycle central des molécules TBB. Cependant n'ayant pas effectué de calcul de dynamique moléculaire, compte tenu de la complexité du système, nous avons effectué une étude énergétique complémentaire de l'adsorption du C60 directement dans le nanopore du tapis en fonction de la distance C60-substrat. Au final, le nanopore est le site le plus stable en accord avec la position d'équilibre moyenne observée sur les images STM (192). L'étude énergétique montre que la position latérale de la molécule de C60 est contrôlée par le tapis moléculaire tandis que sa position verticale est contrôlée par le substrat.

V. Conclusion

Nous avons effectué une étude de l'adsorption du C60 sur la surface de Si(111)-B et sur le tapis formé de molécules de TBB déposées sur la surface de Si(111)-B. Ce tapis auto-organisé se caractérise par la présence de nanopores qui deviennent les sites d'adsorption préférentiels lors de la recroissance de C60. Dans nos différents calculs, nous avons montré que

- ✓ **C60/SiB** : dans le cas de l'adsorption du C60 sur la surface de SiB, nous avons montré que dans le cas de la présence d'un défaut de bore, les positions 'top' et 'hollow' sont les plus stables énergétiquement. Alors que, en l'absence du défaut de bore, la molécule de C60 est physisorbée sur la surface préférentiellement en position 'hollow'.
- ✓ **C60/TBB/SiB** : l'adsorption de la molécule de C60 sur le tapis nanoporeux montre que le nanopore est un site d'adsorption énergétiquement très stable. Ce résultat est en accord avec l'expérience.
- ✓ **Etude énergétique** : la distance séparant le C60 de la surface joue un rôle important dans la stabilisation du système. Les études énergétiques montrent l'existence d'un puits de potentiel correspondant à une distance d'équilibre voisine de 2 Å par rapport au plan des adatoms de silicium. Le tapis moléculaire joue un rôle dans la stabilisation énergétique du C60 dans le nanopore. Le tapis nanoporeux TBB joue le rôle de « masque moléculaire » pour la recroissance des molécules de fullerène. La position latérale de la molécule de C60 est contrôlée par le tapis moléculaire tandis que sa position verticale est contrôlée par le substrat.

Dans le but d'expliquer pourquoi le nanopore est le site le plus favorable, il faudrait effectuer une étude plus approfondie de la structure électronique de ces différents systèmes.

Conclusion générale

Dans cette thèse, nous avons étudié, la surface de Si(111) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-B dopée bore dans le cadre de simulations basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité implémentée dans le code VASP. Pour tenir compte des interactions de type Van der Waals, les calculs théoriques ont été effectués en considérant un terme dispersif empirique proposé par Grimme. Le manuscrit se divise ensuite en deux grandes parties ; la première partie concerne l'adsorption de différentes molécules uniques sur une surface de Si(111)-B avec ou sans présence d'un défaut de bore. Dans la deuxième partie, nous avons étudié l'auto-assemblage de quelques molécules pour former des tapis bidimensionnels nanoporeux. Nous avons ensuite étudié la recroissance de C60 sur l'un de ces tapis moléculaires. Après des études énergétiques et structurales, nous avons caractérisé le type d'interaction, à l'aide de calculs théoriques de densité de charge, de densités d'état et du calcul du Laplacien ou de la fonction ELF. Nous avons également effectué des calculs d'images STM suivant deux approches différentes : l'approximation de Tersoff Hamann et l'approche multidiffusion (i. e. multiscattering) implémentée dans le code bSKAN.

La première partie de cette thèse a été consacrée à l'étude de molécules uniques déposées sur la surface de Si(111)-B. Nous avons étudié trois molécules différentes : la pyridile-azobenzène, deux molécules de la famille des porphyrines et deux molécules de la famille des phtalocyanines.

Pour la molécule de pyridile-azobenzène : différentes conformations d'adsorption de la molécule ont été testées (parallèle, perpendiculaire, à 45° par rapport à la surface, en conformation 'cis' ou 'trans', en présence et sans défaut de bore).

L'étude énergétique, effectuée dans le cadre de deux approximations DFT et DFT-D, nous a permis de comparer la stabilité des différents modèles étudiés : les modèles les plus stables correspondent à l'adsorption de la molécule dans sa conformation 'trans'. Dans le cas où la molécule est déposée parallèlement à la surface une interaction s'établit entre l'adatome de silicium et un atome d'azote appartenant à la double liaison N=N. Dans le cas de la molécule déposée verticalement par rapport à la surface, la liaison se forme entre l'atome d'azote de la pyridine et l'adatome de silicium. Dans tous les modèles étudiés, les énergies d'adsorption sont plus stables en présence d'un défaut de bore. La présence du défaut de bore modifie également le comportement de la densité d'états projetée. Nous avons également montré que le mécanisme d'adsorption n'est pas le même dans les deux cas. Pour identifier le type d'interaction, nous avons utilisé la fonction de localisation d'électrons notée ELF et calculé le transfert de charge. Ces calculs ont montré que sans défaut de bore, l'interaction est soit de type Van der Waals lorsque la molécule est parallèle à la surface soit de type dative lorsque la molécule est perpendiculaire à la surface. En présence d'un défaut, la molécule s'adsorbe en formant une liaison ionique avec le substrat.

La porphyrine : nous avons étudié deux molécules appartenant à la famille des porphyrines : les molécules de Cu-TBPP et de TBPP. Les calculs montrent que, en présence d'un défaut de bore, les énergies d'adsorption présentent une meilleure stabilité qu'en l'absence du défaut de bore. Nous

avons effectué les calculs dans le cadre de l'approximation DFT-D en tenant compte du terme dispersif de Grimme. Nous avons montré que la molécule ne forme pas de liaison chimique avec la surface. Mais ces mêmes calculs montrent la possibilité, dans le cas de la présence d'un défaut de bore, de capturer l'adatome de silicium situé sous le macrocycle central par une molécule démétallée. Les images STM simulées sont semblables à celles obtenues expérimentalement. Ces images montrent que ni la capture de l'adatome de silicium, ni la présence d'un défaut de bore, ni l'absence de l'adatome de cuivre ne permettent de mettre en évidence des différences significatives.

La phthalocyanine : nous avons étudié, par des simulations DFT-D, deux molécules de la famille des phthalocyanines : les molécules de H_2Pc et $CuPc$ sur deux surfaces différentes : les surfaces de $SiC(0001)$ et de $Si(111)-B$. La molécule de H_2Pc s'adsorbe sur la surface de $SiC(0001)$ à travers la formation de deux liaisons chimiques entre la molécule et la surface via un mécanisme de cycloaddition. Nous avons observé le même comportement pour la molécule de $CuPc$ sur SiC . Cependant l'adsorption de molécules de H_2Pc et de $CuPc$ sur la surface de $Si(111)-B$ dépend de la nature du substrat. En effet, en l'absence d'un défaut de bore, les molécules restent physisorbées. En présence de deux défauts de bore, les molécules forment des liaisons chimiques avec le substrat et le mécanisme d'adsorption semble être le même que dans le cas de la surface de $SiC(0001)$, c'est-à-dire via un mécanisme de cycloaddition. Tandis qu'en présence d'un défaut de bore, chaque molécule forme deux liaisons asymétriques avec le substrat. La compréhension complète du mécanisme d'adsorption nécessite une étude électronique complémentaire.

La deuxième partie de la thèse concerne l'étude de l'auto-assemblage moléculaire sur la surface de $Si(111)-B$. Nous avons effectué un calcul DFT-D de l'adsorption de trois molécules différentes notées TBB, TIB et THB sur la surface de $Si(111)-B$. La différence entre ces molécules se situe au niveau des extrémités des phényles qui se terminent, soit par un atome de brome dans le cas de la molécule de TBB, soit par un atome d'iode dans le cas de la molécule de TIB, soit par un atome d'hydrogène dans le cas de la molécule de THB. Le calcul des énergies d'adsorption des trois tapis moléculaires montre que le réseau TIB/SiB est le plus stable devant le réseau TBB/SiB. Le réseau THB/SiB est le moins stable. Le calcul des énergies d'interaction molécule-substrat et molécule-molécule montre que le substrat joue un rôle très important dans la formation des tapis moléculaires.

Le calcul de la différence de densité de charge pour les trois tapis moléculaires a montré que l'interaction entre la molécule et le substrat est localisée entre les bromophényles (pour la molécule de TBB), les iodophényles (pour la molécule de TIB) ou les phényles (dans le cas de la molécule de THB) et les adatomes de silicium. Ce calcul a également montré que les trois types de molécules interagissent de la même manière avec les adatomes. Il y a deux molécules par cellule unité: l'une interagit avec les adatomes situés dans le nanopore alors que l'autre interagit avec les adatomes situés sous la première molécule. Le cycle central interagit faiblement avec la surface.

Le calcul de la différence de densité de charge nous a permis de caractériser le type d'interaction entre les molécules pour les différents systèmes. Dans le cas des tapis TBB, TIB et THB, nous observons le même comportement : l'interaction est localisée entre les bromophényles (ou les iodophényles ou les phényles) parallèles. Une interaction entre les atomes d'halogène et le cycle

central de la molécule voisine a également été mise en évidence, renforçant l'interaction molécule-molécule dans le cas des halogènes. Cette interaction n'est pas visible dans le cas de la molécule de THB. Ces différents comportements permettent d'expliquer les énergies d'interaction calculées qui sont plus stables pour les halogènes que pour l'hydrogène.

Ce résultat permet non seulement de confirmer l'interprétation proposée dans l'article (196) mais également de quantifier énergétiquement et de déterminer les localisations des interactions entre les molécules dans les tapis organisés. Nous avons une interaction de type aryle-halogène---H.

Dans une seconde étape, nous avons étudié la recroissance de molécules de C60 sur le réseau TBB/SiB. L'expérience montre que les nanopores sont favorisés. Nous avons effectué une étude énergétique et testé plusieurs sites d'adsorption possibles. Nous montrons l'existence d'un puits de potentiel situé dans le nanopore qui correspond au site le plus stable énergétiquement.

Dans ce travail de thèse, nous avons étudié la surface Si(111) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° dopée au bore. Le dopage de cette surface par des atomes de bore localisés en subsurface sous les adatoms de silicium, va induire un transfert de charge des liaisons pendantes des adatoms de silicium vers les atomes de bore. Ainsi, les liaisons pendantes sont passivées électroniquement. L'intérêt de cette surface de Si(111) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-B réside donc dans cette passivation de surface car la conséquence de cette dépopulation est une réactivité moins importante que pour les surfaces usuelles de silicium. Une partie de la charge transférée sur l'atome de bore trivalent se situe énergétiquement dans le gap et constitue un réservoir disponible pour réagir, le cas échéant, avec des molécules. Cependant, localement, certains défauts de bore subsistent comme observé à l'aide du STM.

Ainsi, la présence de deux sites électroniquement différents (sans défaut et en présence d'un défaut de bore) va induire plusieurs mécanismes différents d'adsorption.

Les travaux présentés dans ce travail de thèse ont montré que les molécules pouvaient interagir de manière très différente avec la surface, par exemple, via des interactions de type Van der Waals ou électrostatiques, des liaisons datives, des liaisons ioniques, ou par un mécanisme de cycloaddition. Nous avons montré que lors de la formation des auto-assemblages moléculaires, le substrat joue un rôle majeur dans leur stabilisation.

D'autre part, en ce qui concerne les méthodes utilisées, la majorité des calculs a été effectuée dans le cadre de la DFT-D. Cette approximation permet de tenir compte d'un terme dispersif d'interaction. Nous avons montré l'importance de ce terme dans le cas où il n'y a pas de formation de liaisons chimiques. L'utilisation de la DFT-D est donc indispensable dans le cas des molécules uniques lorsqu'elles sont parallèles à la surface ou dans le cas des tapis moléculaires où les interactions molécule-molécule deviennent attractives.

Pour le calcul des images STM, nous avons utilisé deux approches différentes : l'approximation de Tersoff-Hamann et l'approche multi-diffusion du code bSKAN. Dans certains cas, l'approximation de Tersoff-Hamann est suffisante et donne un bon accord avec l'expérience. Cependant, nous avons montré que, dans d'autres cas, et en particulier pour le réseau moléculaire, la prise en compte de la pointe est nécessaire et un calcul du courant tunnel devient incontournable pour obtenir un bon accord avec l'expérience.

Travaux complémentaires et perspectives

De nombreuses études complémentaires sont encore nécessaires pour une compréhension plus approfondie de certains systèmes étudiés dans le cadre de ce travail de thèse.

Dans le cas de l'adsorption des molécules de H_2Pc et $CuPc$ sur la surface de $Si(111)$ -B en présence d'un défaut de bore, il faudrait effectuer un calcul de structure électronique (densité d'états projetées, calcul de la différence de charge, Laplacien, ELF...) complémentaire dans le but de comprendre le mécanisme d'adsorption. Ce calcul sera aussi nécessaire dans le cas de la présence de deux défauts de bore pour confirmer le mécanisme proposé, c'est-à-dire l'adsorption via un mécanisme de cyclo-addition.

Nous avons également présenté un auto-assemblage nanoporeux de molécules de THB sur la surface de $Si(111)$ -B. Ce réseau nanoporeux n'a toutefois pas été observé expérimentalement. En effet, le dépôt de cette molécule a conduit à l'observation d'un réseau compact sans pouvoir identifier sa périodicité par rapport à la surface de $Si(111)$ -B sous jacente. Dans le but de trouver la bonne structure atomique et d'évaluer les interactions mises en jeu, nous avons effectué des calculs préliminaires en DFT-D qui devront être complétés par la suite.

Enfin, dans le cas de l'adsorption du C_{60} sur le tapis nanoporeux de molécules de TBB, les interactions entre la molécule de C_{60} et le tapis moléculaire n'ont pas été calculées. Pour ce faire, il faudrait compléter ce travail par une étude électronique exhaustive.

Ce travail de thèse ouvre de nombreuses perspectives notamment dans le domaine des tapis moléculaires auto-assemblés. Récemment, Baris et al ⁽²¹⁷⁾ ont observé la formation d'un tapis moléculaire obtenu à partir de molécules de 1,3,5-tri(4''-bromo-4,4'-biphényle) benzène notées BPB (figure 124a). Ce tapis est également nanoporeux mais présente deux morphologies de pores différentes: des pores hexagonaux et des pores triangulaires (figure 124b).

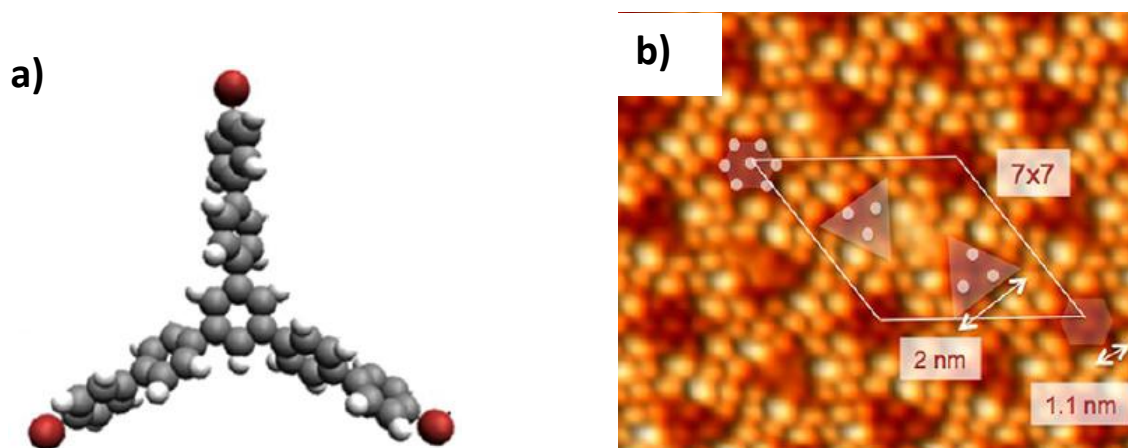


Figure 124 : a) Molécule de 1,3,5-tri(4''-bromo-4,4'-biphényle) benzène notées BPB ; b) Image STM de l'adsorption de la molécule de BPB sur la surface de $Si(111)$ -B ($20 \times 20 \text{ nm}^2$, $V_s = 2.0 \text{ V}$, $I_t = 0.015 \text{ nA}$, 100 K) d'après la référence (217)

Des expériences de recroissance effectuées au FEMTO-ST ont montré que les molécules de C60 s'adsorbaient sur les deux types de nanopores (figure 125a) tandis que les molécules de TBB s'adsorbaient exclusivement dans les nanopores triangulaires (figure 125b). Ce travail montre ainsi les possibilités de sélectivité et de reconnaissance moléculaire des tapis nanoporeux. Des calculs DFT seront nécessaires pour comprendre les interactions pouvant s'établir entre le substrat, le tapis de BPB et les molécules redéposées.

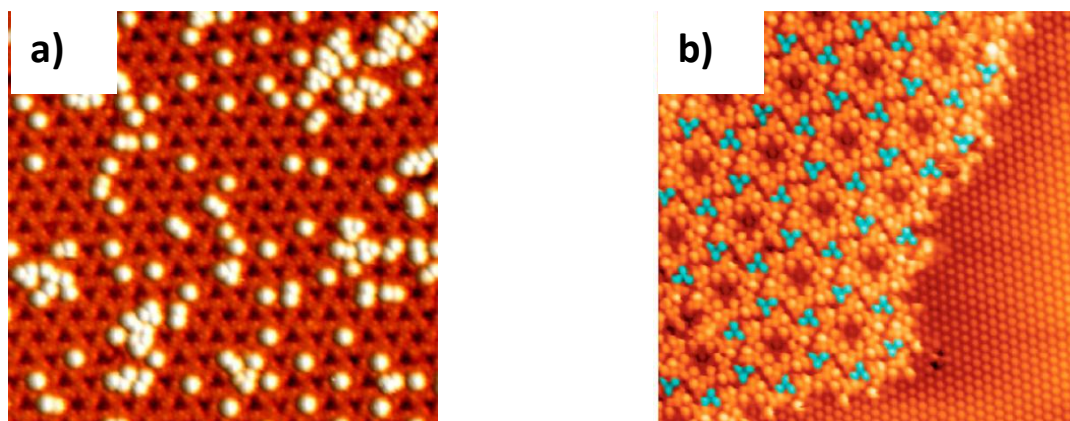


Figure 125 : a) Image STM du dépôt des molécule de C60 sur la surface de Si(111)-B ($60 \times 60 \text{ nm}^2$, $V_s = 2.2 \text{ V}$, $I_t = 0.15 \text{ nA}$, 110 K) ; b) Image STM du dépôt des molécule de BPB sur la surface de Si(111)-B ($34 \times 34 \text{ nm}^2$, $V_s = 2.0 \text{ V}$, $I_t = 0.02 \text{ nA}$, 100 K) d'après la référence (217)

A partir des résultats présentés dans ce travail de thèse, sur la recroissance de molécules de C60 sur un tapis bidimensionnel (figure 126a), nous pouvons envisager l'étude théorique de la fabrication de structures auto-assemblées tridimensionnelles. Dans un article publié dans la revue Nature Chemistry en 2011, l'auteur expose la possibilité de fabriquer une structure moléculaire complexe formée de deux couches moléculaires reliées entre elles par des molécules de C60, le tout déposé sur une surface de graphite afin de réaliser des assemblages 3D (figure 126b) ⁽²¹⁸⁾. A partir de nos résultats, il est possible d'étudier théoriquement le dépôt d'une deuxième couche moléculaire de TBB permettant aux molécules de C60 de se positionner entre ces deux couches moléculaires. Ces architectures 3D ouvriraient de nouvelles perspectives dans les organisations moléculaires complexes. L'étude de la formation d'un véritable « sandwich » moléculaire nécessitera de réaliser des calculs intensifs pour comprendre les interactions pouvant s'établir dans cette structure complexe.

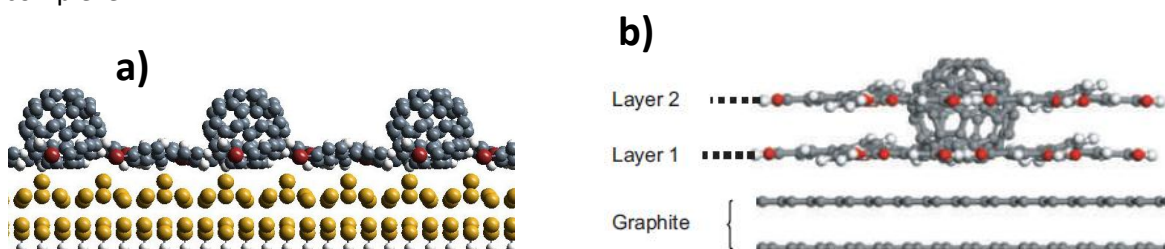


Figure 126 : a) Vue de coté de la structure atomique de l'adsorption de molécules de C60 sur la surface Si(111)-B ; b) Structure atomique de l'adsorption de la molécule de C60 entre deux couches moléculaires déposées sur la graphite d'après la référence (218)

Bibliographie

1. **S. A. Campbell.** The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication, Oxford, New York (1996).
2. **C. Y. Chang, et al.** ULSI Technology, McGraw-Hill, New York (1996).
3. **C. Binnig and E. Rohrer.** Surface studies by scanning tunneling microscopy : Phys. Rev. Lett. 49, 57 (1982).
4. **C. F. Quate, et al.** Atomic Force Microscope : Phys. Rev. Lett. 56, 930 (1986).
5. **W. Kohn, et al.** Self-Consistent Equations including Exchange and Correlation effects: Phys. Rev. A 140, 1133 (1965).
6. **Ch. Joachim, et al.** Nanoscale Science of Single Molecules Using Local Probes : Science 283, 12 (1999).
7. **W. G. Schmidt, et al.** Organic molecule adsorption on solid surfaces: chemical bonding, mutual polarisation and dispersion interaction : Appl. Phys. A 85, 387 (2006).
8. **A. Aviram.** Molecules for memory, logic, and amplification : J. Am. Chem. Soc. 110, 5687 (1988).
9. **F. Moresco, et al.** Conformational Changes of Single Molecules Induced by Scanning Tunneling Microscopy Manipulation: A Route to Molecular Switching : Phys. Rev. Lett. 86, 672 (2001).
10. **N. D. Lang, et al.** Gating of a Three-Leg Molecule : ACS Nano. 3, 1437 (2009).
11. **C. Joachim, et al.** Electronic using hybrid-molecular and nano-molecular devices : Nature 408, 541 (2000).
12. **A. Kühnle, et al.** Chiral recognition in dimerization of adsorbed cysteine observed by scanning tunnelling microscopy : Nature. 415, 891 (2002).
13. **F. Young, et al.** Controlled growth of a molecular bulk heterojunction photovoltaic cell : Nature Mater 4, 37 (2005).
14. **Y. Harima, et al.** A relationship between a metal work function and a diffusion potential at Schottky barriers in photovoltaic cells based on a molecular semiconductor : Chem. Phys. Lett. 240, 345 (1995).
15. **T. J. Savenijc, et al.** Photogeneration and transport of charge carriers in a porphyrin p/n heterojunction : Phys. Rev. B 55, 9685 (1997).
16. **M. P. O'Neill, et al.** Picosecond optical switching based on biphotonic excitation of an electron donor-acceptor-donor : Science 257, 63 (1992).

17. **F. Rosei, et al.** Properties of large organic molecules on Metal Surfaces: Prog. in Surf. Sci. 71, 95 (2003).
18. **J. A. Theobald, et al.** Controlling molecular deposition and layer structure with supramolecular surface assemblies : Nature 424, 1029 (2003).
19. **J. V. Barth, et al.** Building Supramolecular Nanostructures at Surfaces by Hydrogen Bonding : Angew.Chem. Int. Ed. 39, 1230 (2000).
20. **S. Stepanow, et al.** Steering molecular organization and host–guest interactions using two-dimensional nanoporous coordination systems : Nature Materials 3, 229 (2004).
21. **S. D. Oubekka, et al.** Correlative Time-Resolved Fluorescence Microscopy To Assess Antibiotic Diffusion-Reaction in Biofilms : Antimicrob. Agents Chemother 56, 3349 (2012).
22. **D. R. Hartree.** Representation of the Exchange Terms in Fock's Equations by a Quasi-Potential: Phys. Rev. 109, 840 (1958).
23. **L. H. Thomas.** The calculation of atomic field: Proc.Cambridge Phil. Roy. Soc. 23, 542 (1927).
24. **E. Fermi.** Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprieta dell'atome: Rend.Accad.Naz.Lincei. 6, 602 (1927).
25. **P. Hohenberg, et al.** Inhomogeneous Electron Gas: Phys.Rev.B. 136, 864 (1964).
26. **J. Bardeen, et al.** Theory of Superconductivity : Phys. Rev. 108, 1175 (1957).
27. **A. Zunger, et al.** Local-density-derived semiempirical pseudopotentials : Phys. Rev. B 51, 17398 (1995).
28. **R. O. Jones, et al.** The density functional formalism, its applications and prospects : Rev. Mod. Phys. 61, 689 (1989).
29. **J. P. Perdew, et al.** Generalized Gradient Approximation Made simple : Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
30. **A. D. Becke.** Densityfunctional thermochemistry. III. The role of exact exchange : J. Chern. Phys. 98, 71 (1993).
31. **Ch. Lee, et al.** Development of the Colic-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density : Phys. Rev. B 37, 785 (1988).
32. **M. D. Wodrich, et al.** Systematic Errors in Computed Alkane Energies Using B3LYP and Other Popular DFT Functionals : Org. Lett. 8, 17 (2006).
33. **E. M. Sproviero, et al.** Characterization of synthetic oxomanganese complexes and the inorganic core of the O₂-evolving complex in photosystem II: Evaluation of the DFT/B3LYP level of theory : J. Inorg Biochem. 100, 786 (2006).
34. **E. Runge, et al.** Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems : Phys. Rev. Lett. 52, 997 (1984).

35. **G. Kresse, et al.** Ab initio molecular dynamics for liquid metals : Phys. Rev. B 47, 558 (1992).
36. **J. Furthmüller, et al.** Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set : Comp. Mat. Sci. 6, 15 (1996).
37. **R. P. Feynman.** Forces in Molecules : Phys. Rev. 56, 340 (1939).
38. **D. Vanderbilt.** Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism : Phys. Rev. B 41, 7892 (1990).
39. **G. Kresse, et al.** From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method : Phys. Rev. B 59, 1758 (1999).
40. **H. J. Monkhorst, et al.** special point for Brillouin zone integrations : Phys. Rev. B 12 ,5188 (1976).
41. **P. E. Blöchl, et al.** Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations : Phys. Rev. B 49, 16223 (1994) .
42. **P. E. Blöchl.** Projector augmented-wave method : Phys. Rev. B 50, 17953 (1994).
43. **W. Kauzmann.** Quantum Chemistry, New York : Academic Press, Inc. 504 (1957) .
44. **J. K. Roberts, et al.** Induced dipoles and the heat of adsorption of argon on ionic crystals : Trans. Faraday Soc. 34, 1346 (1938).
45. **F. London.** Theory and systematics of molecular forces : Z. Phys. 63, 245 (1930).
46. **S. Grimme.** Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction : J. Comp. Chem. 27, 1787 (1996).
47. **E. R. Johnsona, et al.** Dispersion interactions in density-functional theory : J. Phys. Org. Chem. 22, 1127 (2009).
48. **G. Truhlar, et al.** Benchmark Databases for Nonbonded Interactions and Their Use To Test Density Functional Theory : J. Chem. Theory Comput. 1, 415 (2005).
49. **Y. Zhao, et al.** Design of Density Functionals by Combining the Method of Constraint Satisfaction with Parametrization for Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, and Noncovalent Interactions: J. Chem. Theory Comput. 2, 364 (2006).
50. **A. D. Becke, et al.** Van der Waals Interactions in Density-Functional Theory: Intermolecular Complexes: J. Chem. Theory Comput. 6, 1081 (2010).
51. **P. Kolandaivel, et al.** The study of performance of DFT functional for van der Waals interactions : Comp.I and Theo. Chem. 1004, 56 (2013).
52. **F. Ortmann, et al.** Semiempirical van der Waals correction to the density functional description of solids and molecular structures : Phys. Rev. B 73, 205101 (2006).
53. www.abinit.org.
54. www.icmab.cat/leem/siesta/.

55. **D. R. Hamann, et al.** Theory of the scanning tunneling microscope : Phys. Rev. B 31, 805 (1985).
56. **J. Bardeen.** Tunnelling from a Many-Particle Point of View: Phys. Rev. Lett. 6, 57 (1961).
57. **J. Tersoff, et al.** Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope: Phys. Rev. Lett. 50, 1998 (1983).
58. **R. Gaspari, et al.** s-orbital continuum model accounting for the tip shape in simulated scanning tunneling microscope images : Phys. Rev. B 84, 125417 (2011).
59. **C. Noguera, et al.** Generalized expression for the tunneling current in scanning tunneling microscopy : Phys. Rev. B 43, 11612 (1991).
60. **W. A. Hofer, et al.** Theories of scanning probe microscopes at the atomic scale : Rev. Mod. Phys. 75, 1287 (2003).
61. **M. Buutticker, et al.** Generalized many-channel conductance formula with application to small rings: Phys. Rev. B 31, 6207 (1985) .
62. **K. Palotás, et al.** Multiple scattering in a vacuum barrier obtained from real-space wavefunctions: J. Phys: Cond. Mat. 17, 2705 (2005).
63. **W. A. Hofer, et al.** Adsorption of benzene on Si(100)-(2×1):Adsorption energies and STM image analysis by ab initio methods : Phys. Rev. B 63, 085314 (2001).
64. **W. A. Hofer, et al.** Electronic structure and STM images of self-assembled styrene lines on a Si(100) surface : Chem. Phys. Lett. 365, 129 (2002).
65. **W. A. Hofer, et al.** Adsorption sites and STM images of C₂H₂ on Si(1 0 0): a first-principles study : Surf. Sci. 475, 83 (2001).
66. **W. A. Hofer, et al.** Tuning in on single molecular states: adsorption sites and STM images of maleic anhydride on Si(1 0 0) : Chem. Phys. Lett. 355, 347 (2002).
67. **W. A. Hofer.** Challenges and errors: interpreting high resolution images in scanning tunneling microscopy : Progress in Surface Science 71, 147 (2003).
68. **G. N. Lewis.** The atom and the molecule : J. Am. Chem. Soc. 38, 762 (1916).
69. **R. Daudel.** Quantum Theory of The Chemical Bond, Reidel, Dordrecht, 1974.
70. **R. F. W. Bader, et al.** Essay Chemical Bonding: From Lewis to Atoms in Molecules : J . Comput. Chem. 28, 4 (2007).
71. **R. F. W. Bader.** Atoms in Molecules: A Quantum Theory : Oxford Univ. Press., Oxford (1990).
72. **A. D. Becke, et al.** A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems : J. Chem. Phys. 92, 9 (1990).
73. **J. Neugebauer, et al.** Theory of the adatom-induced reconstruction of the SiC(0001)√3×√3 surface : Phys. Rev. B 52, 17001 (1995).

74. **Ph. Sonnet**. Rapport de DEA (1995).
75. **Springer-Verlag**. Data in Science and Technology, Semiconductors (Group IV Elements and III-V compounds) (1991).
76. **G. Binnig, et al.** 7x7 reconstruction on Si(111) resolved in real space : Phys. Rev. Lett. 50, 120 (1983).
77. **T. Yamamoto, et al.** Initial stage of Si(111)-B surface reconstruction studied by scanning tunnelling microscopy : Appl. Surf. Sci. 130, 1 (1998) .
78. **H. Q. Shi, et al.** Electronic structure of the Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30°-B surface : Phys. Rev. B 66, 085329 (2002).
79. **I. W. Lyo, et al.** Adsorption of boron on Si(111): Its effect on surface electronic states and reconstruction : Phys. Rev. Lett. 63, 1261 (1989).
80. **E. Kaxiras, et al.** Electronic states due to surface doping: Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ B : Phys. Rev. B, 41, 1262 (1990).
81. **H. Huang, et al.** Atomic structure of Si(111) ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-B by dynamical low-energy electron diffraction : Phys. Rev. B 41, 3276 (1990).
82. **T. M. Grehk, et al.** Occupied and unoccupied surface states on the Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$:B surface: Phys. Rev. B 46, 2357 (1992).
83. **T. M. H. Wong, et al.** An in-situ high temperature scanning tunnelling microscopy study of the boron-induced $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ reconstruction on the Si(111) surface : Surf. Sci. 328, 227 (1995).
84. **T. Stimpel, et al.** In-situ STM studies of the self assembling formation of boron surface phases on Si(111) : Appl. Surf. Sci. 162, 384 (2000).
85. **T. Yamamoto, et al.** Initial stage of Si(111)-B surface reconstruction studied by scanning tunnelling microscopy : Appl. Surf. Sci. 130, 1 (1998).
86. **H. Q. Shi, et al.** Atomic and electronic structure of the K/Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30°-B chemisorption system : Phys. Rev. B 70, 235325 (2004).
87. **S. Wang, et al.** Mechanisms for the stability of Al and B adatoms on the Si(111) ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° surface : Phys. Rev. B 59, 1594 (1999).
88. **M. Bockstedte, et al.** Density-functional theory calculations for poly-atomic systems:electronic structure, static and elastic properties and ab initio molecular dynamics : Comput.Phys. Commun. 107, 187 (1997).
89. **M. Berthe, et al.** Electron Transport via Local Polarons at Interface Atoms : Phys. Rev.Lett. 97, 206801 (2006).
90. **D. Riedel, et al.** Selective Scanning Tunnelling Microscope Electron-Induced Reactions of Single Biphenyl Molecules on a Si(100) Surface : J. Am. Chem. Soc. 131, 7344 (2009).

91. **T. R. Leftwich, et al.** Chemical manipulation of multifunctional hydrocarbons on silicon surfaces: Surf. Sc. Rep. 63, 1 (2008) .
92. **A.J. Mayne, et al.** Atomic-scale studies of hydrogenated semiconductor surfaces : Prog. Surf. Sci. 81, 1 (2006).
93. **J. Repp, et al.** Imaging Bond Formation Between a Gold Atom and Pentacene on an Insulating Surface : Science 312, 1196 (2006).
94. **A. Bellec, et al.** Imaging Molecular Orbitals by Scanning Tunneling Microscopy on a Passivated Semiconductor : Nano Lett. 9, 1 (2009).
95. **S. J. Lee, et al.** Porphyrin-containing molecular squares: Design and applications : Coord. Chem. Rev. 250, 1710 (2006).
96. **V. Iancu, et al.** Manipulating Kondo Temperature via Single Molecule Switching : Nano Lett. 6, 820 (2006).
97. **T. Yayun, et al.** Application of Porphyrin Compounds in Organic Solar Cells : Prog. in Chem. 23, 1915 (2011).
98. **H. Wende, et al.** Substrate-induced magnetic ordering and switching of iron porphyrin molecules : Nature Mater. 6, 516 (2007).
99. **J. Brede, et al.** Adsorption and conformation of porphyrins on metallic surfaces : J. Vac. Sci. Technol. B 27, 799 (2009).
100. **S. Mullegger, et al.** Asymmetric saddling of single porphyrin molecules on Au(111) : Phys. Rev. B 83, 165416 (2011).
101. **H. Kim, et al.** Mapping the electronic structures of a metalloporphyrin molecule on Au(111) by scanning tunneling microscopy and spectroscopy : Phys. Rev. B 80, 245402 (2009).
102. **M. Nakamura, et al.** Interfacial structure of Co porphyrins on Au(111) electrode: Interaction of porphyrin : Surf. Sci. 606,1560 (2012) .
103. **W. Auwärter, et al.** Conformational Adaptation and Selective Adatom Capturing of Tetrapyrrolyl-porphyrin Molecules on a Copper (111) Surface : J. Am. Chem. Soc. 129, 11279 (2007).
104. **K. Seufert, et al.** Cis-dicarbonyl binding at cobalt and iron porphyrins with saddle-shape conformation : Nature Chem. 3, 114 (2011).
105. **V. Iancu, et al.** Manipulating Kondo Temperature via Single Molecule Switching : Nano Lett.6, 820 (2006).
106. **N. Papageorgiou, et al.** Physics of ultra-thin phthalocyanine films on semiconductors : Prog. Surf. Sci. 77, 139 (2004).
107. **H. Labidi.** Thèse de doctorat : Université de Paris Sud (2012).

108. **K. Ogaki, et al.** In Situ Scanning Tunneling Microscopy of Ordering Processes of Adsorbed Porphyrin on Iodine-Modified Ag(111) : J. Phys. Chem. 100, 7185 (1996).
109. **T. Lukasczyk, et al.** Interaction of Cobalt(II) Tetraarylporphyrins with a Ag(111) Surface Studied with Photoelectron Spectroscopy : J. Phys. Chem. C 111, 3090 (2007).
110. **L. A. Zotti, et al.** Ab-initio calculations and STM observations on tetrapyridyl and Fe(II)-tetrapyridyl-porphyrin molecules on Ag(111) : Surf. Sci. 601, 2409 (2007).
111. **T. Nagele, et al.** Femtosecond photoisomerization of cis-azobenzene : Chem. Phys. Lett 272, 489 (1997).
112. **Y. Wang, et al.** Electronic and transport properties of azobenzene monolayer junctions as molecular switches : Phys. Rev. B 86, 035444 (2012).
113. **J. Iwicki, et al.** Photoswitching of azobenzene multilayers on a layered semiconductor : Appl. Phys. Lett. 97, 063112 (2010).
114. **M. J. Comstock, et al.** Reversible Photomechanical Switching of Individual Engineered Molecules at a Metallic Surface : Phys. Rev. Lett. 99, 038301 (2007).
115. **M. Bazarnik, et al.** Light driven reactions of single physisorbed azobenzenes : Chem. Commun. 47, 7764 (2011).
116. **M. J. Comstock, et al.** Manipulation of azobenzene molecules on Au(111) using scanning tunneling microscopy : Phys. Rev. B 72, 153414 (2005).
117. **Y. Wang, et al.** Azo Supramolecules on Au(111) with Controlled Size and Shape : J. Am. Chem. Soc. 130, 4218 (2008).
118. **N. Atodiresei, et al.** Role of the van der Waals interactions on the bonding mechanism of pyridine on Cu(110) and Ag(110) surface: First-principles study : Phys. Rev. B 78, 045411 (2008).
119. **A. Noble.** Annalen der Chemie und Pharmacie. 98, 253 (1856).
120. **N. Kurita, et al.** Ab Initio Molecular Orbital and Density Functional Studies on the Stable Structures and Vibrational Properties of trans- and cis-Azobenzenes : J. Phys. Chem. A 104, 8114 (2000) .
121. **Y. Kim, et al.** Charge Transport in Azobenzene-Based Single-Molecule Junctions : Phys. Rev. Lett. 109, 226801 (2012).
122. **L. V. Schafer, et al.** Elastic Properties of Photoswitchable Azobenzene Polymers from Molecular Dynamics Simulations : Angew. Chem. Int. Ed. 46, 2232 (2007).
123. **J. Henzl, et al.** Reversible cis–trans Isomerization of a Single Azobenzene Molecule : Angew. Chem. Int. Ed. 45, 603 (2006).
124. **B.-Y. Choi, et al.** Conformational Molecular Switch of the Azobenzene Molecule: A Scanning Tunneling Microscopy Study : Phys. Rev. Lett. 96, 156106 (2006).

125. **E. R. McNellis, et al.** Azobenzene at coinage metal surfaces: Role of dispersive van der Waals interactions : Phys. Rev. B 80, 205414 (2009).
126. **E. McNellis, et al.** Stabilizing a molecular switch at solid surfaces: A density functional theory study of azobenzene on Cu(111), Ag(111), and Au(111) : Phys. Rev. B 80, 035414 (2009).
127. **M. J. Comstock, et al.** Reversible Photomechanical Switching of Individual Engineered Molecules at a Metallic Surface : Phys. Rev. Lett. 99, 038301 (2007).
128. **Y. Wen, et al.** Photochemical-Controlled Switching Based on Azobenzene Monolayer Modified Silicon : J. Phys. Chem. B 109, 14465 (2005).
129. **I. V. Pechenezhskiy, et al.** Self-Assembly and Photomechanical Switching of an Azobenzene Derivative on GaAs(110): Scanning Tunneling Microscopy Study : J. Phys. Chem. C 116, 1052 (2012).
130. **Y. Wang, et al.** Electronic and transport properties of azobenzene monolayer junctions as molecular switches : Phys. Rev. B 86, 035444 (2012).
131. **A. Kirakosian, et al.** Molecular commensurability with a surface reconstruction: STM study of azobenzene on Au(111) : Phys. Rev. B 71, 113409 (2005).
132. **M. I Alemani, et al.** Electric Field-Induced Isomerization of Azobenzene by STM : J. Am. Chem. Soc. 128, 14446 (2006).
133. **J. Cho, et al.** Functionalization, self-assembly, and photoswitching quenching for azobenzene derivatives adsorbed on Au(111) : J. Chem. Phys. 133, 234707 (2010).
134. **S. Karpe, et al.** Oligothiophene-derivatized azobenzene as immobilized photoswitchable : Chem. Commun. 46, 3657 (2010).
135. **J. Cho, et al.** Functionalization, self-assembly, and photoswitching quenching for azobenzene derivatives adsorbed on Au(111) : J. Chem. Phys. 133, 234707 (2010).
136. **M. El Garah, al.** Reversible Single Molecular Switch Operating at 300 K on a Surface : ChemPhysChem. 11,2568 (2010).
137. **J. Michael Gottfried, et al.** Direct Synthesis of a Metalloporphyrin Complex on a Surface : J. Am. Chem. Soc.128, 5644 (2006).
138. **F. Buchner, et al.** Polymorphism of Porphyrin Molecules on Ag(111) and How to Weave a Rigid Monolayer : J. Phys. Chem. C 111, 13531 (2007).
139. **T. A. Jung, et al.** Conformational identification of individual adsorbed molecules with the STM : Nature 386, 696 (1997).
140. **L. Grill, et al.** Preparation of self-ordered molecular layers by pulse injection : Surf. Sci. 600, 143 (2006).
141. **D. Fujita, et al.** Photon emission induced by tunneling electrons from a Cu(111) surface covered with porphyrin molecules : Surf. Sci. 493, 702 (2001).

142. **Z.-C. Dong, et al.** Tunneling electron induced luminescence from monolayered Cu-TBP : Thin Solid Films 438, 262 (2003) .
143. **F. Moresco, et al.** TBPP molecules on copper surfaces: a low temperature : Surf. Sci. 499, 94 (2002).
144. **Ch. Loppacher, et al.** Direct Determination of the Energy Required to Operate a Single Molecule Switch : Phys. Rev. Lett. 90, 066107 (2003).
145. **M. El Garah, et al.** STM and DFT Investigations of Isolated Porphyrin on a Silicon-Based Semiconductor at Room Temperature : ChemPhysChem 10, 3190 (2009) .
146. **Z. Gryczynski, et al.** Effect of central metal substitution on linear dichroism of porphyrins: evidence of out-of-plane transition moments : Biophys. Chem. 69, 71 (1997) .
147. **E. J. Baerends, et al.** A DFT/TDDFT interpretation of the ground and excited states of porphyrin and porphyrazine complexes : Coord. Chem. Rev. 230,5 (2002).
148. **D. I. Schuster, et al.** Design, Synthesis, and Photophysical Studies of a Porphyrin-Fullerene Dyad with Parachute Topology; Charge Recombination in the Marcus Inverted Region : J. Am. Chem. Soc. 126, 7257 (2004).
149. **K. Boukari, et al.** DFT-D studies of single porphyrin molecule pn doped silicon surfaces : ChemPhysChem 13, 3945 (2012).
150. **S. Abdo, et al.** Metallation-demettallation reaction of tin tetra (4-pyridyl) porphyrin in Na-hectorite : Clays and Clay Minerals 28, 125 (1980).
151. **C. J. T. Cronshaw.** Les phthalocyanines. Endeavour, 1, 79 (1942).
152. **G. de la Torre, et al.** Phthalocyanines: old dyes, new materials. Putting color in nanotechnology : Chem. Commun. 20, 2000 (2007).
153. **J. Blochwitz, et al.** Low voltage organic light emitting diodes featuring doped phthalocyanine as hole transport material : Appl. Phys. Lett. 73 (1998).
154. **D. X. Wang, et al.** Occupancy level of the DX center in Te-doped Al_xGa_{1-x}Sb : J. Appl. Phys. 18, 256 (1999).
155. **M. Hanack, et al.** Conducting Stacked Metallophthalocyanines and Related Compounds : Adv. Mat. 6, 819 (1994).
156. **H. Peisert, et al.** Highly ordered phthalocyanine thin films on a technically relevant polymer substrate : J. Appl. Phys. 96, 4009 (2004) .
157. **F. Rochet, et al.** Copper phthalocyanine on Si(111)-7 × 7 and Si(001)-2 × 1: an XPS/AES and STM study : Surf. Sci. 319,10 (1994).
158. **M. Nakamura, et al.** Molecular arrangement of copper phthalocyanine on hydrogen-terminated Si(111): Influence of surface roughness : J. Vac. Sci. Technol. B 14, 1109, (1996).

159. **H. Peisert, et al.** Orientation of substituted phthalocyanines on polycrystalline gold: distinguishing between the first layers and thin films : Chem. Phys. Lett. 403, 1 (2005) .
160. **J.-Y. Grand, et al.** Epitaxial growth of copper phthalocyanine monolayers on Ag(111) : Surf. Sci. 366, 403 (1996) .
161. **G. Baffou, et al.** Anchoring phthalocyanine molecules on the 6H-SiC(0001)3x3 surface : Appl. Phys. Lett. 91, 073101 (2007).
162. **G. M. Whiteside, et al.** Molecular self-assembly and nanochemistry- a chemistry strategy for the synthesis of nanostructures : Science 424, 619 (2003).
163. **J. V. Barth, et al.** Engineering atomic and molecular nanostructures at surfaces : Nature 347,671 (2005).
164. **H. Spillmann, et al.** A Two-Dimensional Porphyrin-Based Porous Network Featuring Communicating Cavities for the Templated Complexation of Fullerenes : Adv. Mater. 18, 275 (2006).
165. **M. Stohr, et al.** Controlling Molecular Assembly in Two Dimensions: The Concentration Dependence of Thermally Induced 2D Aggregation of Molecules on a Metal Surface : Angew. Chem. Int. Ed. 44, 7394 (2005).
166. **T. Yokoyama, et al.** Selective assembly on a surface of supramolecular aggregates with controlled size and shape : Nature 413, 619 (2001).
167. **S. Berner, et al.** Adsorption and two-dimensional phases of a large polar molecule: Sub-phthalocyanine on Ag(111) : Phys. Rev. B, 68, 115410 (2003).
168. **N. Lin, et al.** Real-Time Single-Molecule Imaging of the Formation and Dynamics of Coordination Compounds : Chem. Int. Ed. 41, 4779 (2002).
169. **A. Dmitriev, et al.** Modular Assembly of Two-Dimensional Metal– Organic Coordination Networks at a Metal Surface : Angew. Chem. Int. Ed. 42, 2670 (2003).
170. **N. Lin, et al.** Manipulating 2D metal–organic networks via ligand control : Chem. Commun. 1681 (2005).
171. **U. Schlickum, et al.** Metal-Organic Honeycomb Nanomeshes with Tunable Cavity Size : Nano Lett. 7, 12, (2007).
172. **R. V. Hameren, et al.,** Macroscopic hierarchical surface patterning of porphyrin trimers via selfassembly and dewetting : Science 314, 1433 (2006).
173. **S. Rabe, et al.** Commensurability and mobility in two-dimensional molecular patterns on graphite : Science 253, 424 (1991).
174. **M. Abel, et al.** Scanning tunneling microscopy and x-ray photoelectron diffraction investigation of C60 films on Cu(100) : Phys. Rev. B 67, 245407 (2003).

175. **M. Storh, et al.** Controlling Molecular Assembly in Two Dimensions: The Concentration Dependence of Thermally Induced 2D Aggregation of Molecules on a Metal Surface : *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 7394 (2005).
176. **R. Otero, et al.** One-Dimensional Assembly and Selective Orientation of Lander Molecules on an O–Cu Template : *Angew. Chem. Int. Ed.* 43, 2092 (2004).
177. **U. Schlickum, et al.** Surface-Confined Metal-Organic Nanostructures from Co-Directed Assembly of Linear Terphenyl-dicarbonitrile Linkers on Ag(111) : *J. Phys. Chem. C* 114, 15602 (2010).
178. **R. Otero, et al.** Molecular Self-Assembly at Solid Surfaces : *Adv. Mater* 23, 5148 (2011).
179. **B. Calmettes, et al.** Bicomponent Supramolecular Packing in Flexible Phthalocyanine Networks : *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 6994 (2008).
180. **A. P. Coté, et al.** Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks : *Science*. 310, 1166 (2005).
181. **J. Sakamoto, et al.** Two-Dimensional Polymers: Just a Dream of Synthetic Chemists? : *Angew. Chem. Int. Ed.* 48, 2 (2009).
182. **L. GRILL, et al.** Nano-architectures by covalent assembly of molecular building blocks : *Nature Nano.* 2, 687 (2007).
183. **N. A. A. Zwaneveld, et al.** Organized Formation of 2D Extended Covalent Organic Frameworks at Surfaces : *J. Am. Chem. Soc.* 130, 6678 (2008).
184. **L. Nony, et al.** Observation of individual molecules trapped on a nanostructured insulator : *Nano Lett.* 4, 2185 (2004).
185. **J. Cai, et al.** Imaging of Chemical-Bond Formation with the Scanning Tunneling Microscope: NH₃ Dissociation on Si(001) : *Phys. Rev. Lett.* 59, 2071 (1987).
186. **Q. Chen, et al.** Growth of ptcda crystals on H :Si(1 1 1) surfaces : *Surf. Sci.* 547, 385 (2003).
187. **M. Zakir Hossain, et al.** Controlled Fabrication of 1D Molecular Lines Across the Dimer Rows on the Si(100)-(2x1)-H Surface through the Radical Chain Reaction : *J. Am. Chem. Soc.* 127, 15030 (2005).
188. **Y. P. Zhang, et al.** Self-Assembled Molecular Corrals Formed on Si(111)-(7 × 7) Surface via Covalent Bond : *J. Phys. Chem. C* 114, 16625 (2010).
189. **G. P. Lopinski, et al.** Self-directed growth of molecular nanostructures on silicon : *Nature* 406, 48 (2000).
190. **K. R. Harikumar, et al.** Dipole-directed assembly of lines of 1,5-dichloropentane on silicon substrates by displacement of surface charge : *Nature Nano.* 3, 222 (2008).
191. **R. Gutzler, et al.** Surface mediated synthesis of 2d covalent organic frameworks : 1,3,5-tris(4-bromophenyl)benzene on graphite(001), cu(111), and ag(110) : *Chem. Commun.* 4456 (2009).
192. **B. Baris, et al.** Robust and Open Tailored Supramolecular Networks Controlled by the Template Effect of a Silicon Surface : *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, 4094 (2011).

193. **K. Boukari, et al.** Full DFT-D description of a nanoporous supramolecular network on a silicon surface : J. Chem. Phys. 138, 084704 (2013).
194. **M. Schock, et al.** Chiral Close-Packing of Achiral Star-Shaped Molecules on Solid Surfaces : J. Phys. Chem. B 110, 12835 (2006).
195. **B. Cordero, et al.** Covalent radii revisited : Dalton Trans. 21, 2832 (2008).
196. **Y. Makoudi, et al.** Tailored Molecular Design for Supramolecular Network Engineering on a Silicon Surface : Chem. Phys. Chem. 14, 900 (2013).
197. **H. W. Kroto, et al.** C60 :buckminsterfullerene : Nature 318, 163 (1985).
198. **H. Park, et al.** Nanomechanical oscillations in a single-C60 transistor : Nature 407, 57 (2000).
199. **H. W. Kroto, et al.** The fullerenes-Precursors for 21st century materials : Pure & Appl. Chem. 66, 2091 (1994).
200. **X. Lu, et al.** Spatially mapping the spectral density of a single C60 molecule : Phys. Rev. Lett 90, 096802 (2003).
201. **M. D. Upward, et al.** Double domain ordering and selective removal of C60 on Ag/Si(111)-(√3×√3)R30 : Phys. Rev. B 56, R1704 (1997).
202. **Y. Kuk, et al.** Stressed C60 Layers on Au(001) : Phys. Rev. Lett 70, 1948 (1992) .
203. **J. Colton, et al.** Nucleation, growth, and structure of fullerene films on Au(111) : Surf. Sci. 279, 49 (1992).
204. **A. V. Hamza, et al.,** Reaction and passivation of aluminum with C60 : Surf. Sci., 318, 368 (1994).
205. **M. K. J. Johansson, et al.** Scanning tunneling microscopy of C60/Al(111)-636: Inequivalent molecular sites and electronic structures : Phys. Rev. B 54, 13472 (1996).
206. **P. J. Moriarty.** Fullerene adsorption on semiconductor surfaces : Surf. Sci. Rep. 65, 175 (2010).
207. **D. Sarid, et al.** Temperature effects of adsorption of C60 molecules on Si(111)-(7×7) surfaces : Phys. Rev. B 49, 7612 (1994).
208. **K. Sakamoto, et al.** Bonding state of the C60 molecule adsorbed on a Si(111)-(7×7) surface : Phys.Rev. B 58, 13951 (1998) .
209. **A. Goldoni, et al.** The electronic structure of the 3V3×3V3R30°–C60/Ge(111) system as measured by angle-resolved photoemission : Surf. Sci. 454, 514 (2000).
210. **Y. Z. Li, et al.** Ordered overlayers of C60 on GaAs (110) studied with scanning tunneling microscopy : Sciences 252,429 (1991).
211. **T. Ovramenko, et al.** STM imagery and density functional calculations of C60 fullerene adsorption on the 6H-SiC(0001)-3×3 surface: Phys. Rev. B 87, 155421 (2013).

212. **S. Stepanow, et al.** Non-covalent binding of fullerenes and biomolecules at surfacesupported metallosupramolecular receptors : Chem. Commun 28, 2153 (2006).
213. **W. Xiao, et al.** C60/corannulene on cu(110) : A surface-supported bistable buckybowl-buckyball host-guest system : J. Am. Chem. Soc.130, 4767 (2008).
214. **G. Schull, et al.** Spatially resolved conductance of oriented C60 : New J. Phys. 10, 065012 (2008).
215. **K. J. Franke, et al.** Reducing the Molecule-Substrate Coupling in C60-Based Nanostructures by Molecular Interactions : Phys. Rev. Lett. 100, 036807 (2008).
216. **F. Spillebout.** Thèse de doctorat : Université de Haute Alsace (2012).
217. **B. Baris, et al.** Nanocovalent Bicomponent Self-Assemblies on a Silicon Surface : ACS Nano 6, 6905 (2012).
218. **S. de Feyter.** From 2d to 3d : Nature Chemistry 3, 14 (2011).

Abstract

My thesis presents the study of the adsorption of single molecules and molecular self-assembly, by numerical simulations at the atomic scale, on a boron doped silicon surface denoted $\text{Si}(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-B}$. After presenting the calculation methods and describing the surface model, this thesis is made of two parts: the first one is about the adsorption of single molecules and the second one is devoted to the formation of supramolecular network.

In the first part, I studied the adsorption of single molecules on the silicon surface doped boron $\text{Si}(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-B}$. I have investigated the adsorption mechanisms of three different molecules: a molecule of pyridyl-azobenzene, a molecule of the family of porphyrin (Cu-TBBP) and two molecules which belong to the family of phthalocyanine (H_2Pc and CuPc). For every molecule, I conducted energetic, structural and electronic studies. In most of the cases, I completed this work by calculating STM images in order to compare with experimental results.

The second part of this thesis deals with the study of self assembly of organic molecules on the surface of $\text{Si}(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-B}$. Molecular self assembly is a technique which allows the formation of highly organized architectures at the atomic scale. I have studied three different molecules forming self assembly on the surface of $\text{Si}(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-B}$: 1,3,5-tri(4-bromophenyl benzene) denoted TBB, 1,3,5-tri(4-iodophenyl benzene) denoted TIB et 1,3,5-triphenylbenzene denoted THB. As the formation of a self organized network is a result of equilibrium between molecule-molecule interaction and molecule-substrate one, I have evaluated the interaction energies by using different approximations (LDA, GGA and GGA+D). Then, I have studied the electronic properties of these assemblies by calculating the projected density of states, the charge difference and the Laplacien of the charge or the ELF function (Electronic Localization Function). In order to compare our results with experimental ones, STM images calculations were performed by using two different approaches: the approach of Tersoff-Hamann and the multi-scattering approach proposed by bSKAN code. Finally, I have studied the growth of C60 molecules on the self organized network formed by the TBB molecules deposited on the $\text{Si}(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-B}$ surface. The energetic study shows that C60 molecules are adsorbed preferentially in the hexagonal nanopores in agreement with the STM observations.

Résumé

Ma thèse porte sur l'étude par simulations numériques à l'échelle atomique de l'adsorption de molécules uniques et d'auto-assemblages moléculaires sur la surface de silicium Si(111) dopée bore notée Si(111) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-B. Après un premier chapitre de présentation des méthodes de calcul, puis un chapitre consacré à la surface Si(111)-B, la thèse se divise en deux grandes parties : l'une concernant l'adsorption de molécules uniques et l'autre consacrée à l'adsorption de tapis moléculaire.

La première partie concerne l'adsorption de molécules uniques sur la surface de Si(111) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-B. Nous avons plus particulièrement étudié trois molécules présentant des mécanismes d'adsorption différents : la molécule de pyridile-azobenzène, une molécule de la famille des porphyrines (Cu-TBPP) et deux molécules appartenant à la famille des phthalocyanines (H2Pc et CuPc). Dans chaque étude, nous avons effectué une étude énergétique, structurale et électronique. Dans la plupart des cas, nous avons complété l'étude par un calcul d'image STM pour comparer avec les résultats expérimentaux. A partir de cette étude, nous avons montré que les molécules interagissent différemment avec la surface via des interactions électrostatiques, des liaisons datives, des liaisons ioniques et un mécanisme de cycloaddition.

La deuxième partie de la thèse est dédiée à l'étude de l'auto-assemblage de molécules organiques sur la surface Si(111) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-B. L'auto-assemblage moléculaire est une technique permettant la fabrication d'architectures hautement organisées à l'échelle atomique. Nous avons étudié trois molécules différentes formant un auto-assemblage sur la surface de Si(111)-B : 1,3,5-tri(4-bromophényle benzène) notée TBB, 1,3,5-tri(4-iodophényle benzène) notée TIB et 1,3,5-triphenylbenzene notée THB. Comme la formation d'un réseau auto-organisé est la conséquence d'un équilibre entre les interactions molécule-molécule et molécules-substrat, nous avons évalué les énergies d'interaction mises en jeu en utilisant différentes approximations (LDA, GGA et GGA+D). Nous avons étudié, ensuite, les propriétés électroniques de ces assemblages par le calcul des densités d'états projetées, de la différence de la densité de charge, du Laplacien de la charge ou de la fonction ELF. Afin de comparer nos résultats avec les résultats expérimentaux, nous avons effectué un calcul d'image STM en utilisant deux approches : l'approche de Tersoff-Hamann et l'approche multidiffusion proposée par le code bSKAN. Dans une dernière étape, nous avons étudié la recroissance de molécules de fullerène C60 sur le réseau auto-organisé de molécules de TBB déposées sur la surface Si(111) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-B. Nous avons effectué une étude énergétique des molécules de C60 qui se déposent préférentiellement dans les nanopores de forme hexagonale en accord avec les expériences STM.